



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
PROGRAMA DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

NAIANE MIRIAM MALHERBI

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS
BIODEGRADÁVEIS ATIVAS: ESTUDO DA EFICÁCIA ANTIOXIDANTE PARA
AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM

LARANJEIRAS DO SUL

2018

NAIANE MIRIAM MALHERBI

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS
BIODEGRADÁVEIS ATIVAS: ESTUDO DA EFICÁCIA ANTIOXIDANTE PARA
AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Orientador: Prof.^a. Dr.^a. Larissa Canhadas Bertan

Co-orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita

LARANJEIRAS DO SUL

2018

PROGRAD/DBIB – Divisão de Bibliotecas

Malherbi, Naiane Miriam

Desenvolvimento e caracterização de embalagens biodegradáveis ativas: estudo da eficácia antioxidante para azeite de oliva extravirgem / Naiane Miriam Malherbi. – 2018.

113 f. : il.

Orientadora: Larissa Canhadas Bertan

Co-orientador: Fábio Yamashita

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos – PPGCTAL, Laranjeiras do Sul, PR, 2018.

1. Açai. 2. Filme biodegradável. 3. Oxidação. I. Bertan, Larissa Canhadas, orient. II. Yamashita, Fábio, co-orient. III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título

NAIANE MIRIAM MALHERBI

TÍTULO: “DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS ATIVAS: ESTUDO DA EFICÁCIA ANTIOXIDANTE PARA AZEITE DE OLIVA EXTRA VIRGEM”.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* - **Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos** – PPGCTAL da Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS para obtenção do título de Mestra em Ciência e Tecnologia de Alimentos, defendido em 07/08/2018.

Presidente da Banca: Prof^a. Dr^a. Larissa Canhadas Bertan

Aprovado em: 07 / 08 / 2018

BANCA EXAMINADORA



Prof^a. Dr^a. Larissa Canhadas Bertan/UFFS



Prof. Dr. Luciano Tormen/UFFS



Prof^a. Dr^a. Farayde Matta Fakhouri/ FGD

Laranjeiras do Sul/PR, agosto de 2018

DEDICATÓRIA

Dedico à minha família, a qual foi sempre meu porto seguro, perante as dificuldades durante este percurso.

AGRADECIMENTOS

À Deus por me fornecer forças para contornar os obstáculos, e seguir firme com saúde para alcançar os meus objetivos.

Aos meus pais, José Romildo S. Malherbi e Silvana Malherbi, minha vó, Lídia Terezinha Zacchi, minhas irmãs, Aline Paula Malherbi Gnoatto e Giovanna Brenda Malherbi, meu cunhado, Adriano Gnoatto, pelo grande apoio, amor incondicional e formação do meu caráter. Sem vocês essa caminhada com certeza teria sido muito mais difícil. Agradeço pelas conversas, conselhos e paciência.

À Prof. Dr. Larissa Canhadas Bertan, minha professora, minha orientadora, minha oportunidade. Obrigada pela sabedoria compartilhada desde 2013, por ser essa pessoa prestativa e por acreditar que conseguiria realizar este trabalho, abrindo sempre as portas de outras universidades, proporcionando todas as condições de aprendizado, vivência e infraestrutura.

Ao Prof.º Dr.º, Fábio Yamashita, pela co-orientação, ensinamentos, oportunidade de adquirir conhecimentos e pela contribuição no desenvolvimento da embalagem biodegradável ativa e análises das propriedades mecânicas.

Ao Prof.º Dr.º Luciano Tormen pelo grande apoio, por estar sempre disposto a ensinar e ajudar. Obrigada pelo incentivo, momentos de descontração e auxílio nas análises químicas deste trabalho.

À Prof. Dr. Farayde Matta Fakhouri, da Universidade Federal de Grande Dourados, pela imensa contribuição com ideias e sugestões para melhorar este trabalho. Obrigada pela recepção na sua casa e oportunidade de conhecer a UFGD.

Ao Prof.º Dr.º Ernesto Quast e a Prof. Dr. Leda Quast, pela contribuição no empréstimo da estufa, durante todo o período de vida de prateleira deste trabalho.

Ao Dr. Rafael Nicolay Pereira, Dra. Cassiana Mendes e Prof. Dr. Marcos Antônio Segatto Silva, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) pela contribuição e disposição nas análises térmicas dos filmes elaborados.

Aos professores e colegas do Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos pelos conhecimentos transmitidos.

A minha amiga Remili Cristiani Grando, pela grande ajuda nas análises de vida de prateleira, apoio, conselhos, conversas, risadas e ansiedades compartilhadas durante o período do mestrado. Obrigada por ser essa pessoa, na qual sempre terei confiança e amizade sincera!

Aos meus amigos: Cristian José Cristofel, Ivana Parizotto Cucco, Fernanda Spasin, Raphael Nascimento, Daiane Ramos, Alexia Flavia Franca Vieira e Cintia Uliana pelo grande apoio e ajuda durante a execução deste trabalho.

Ao Luan Ramos, da Universidade Federal de Grande Dourados (UFGD), pelo grande apoio, troca de ideias, momentos de descontração, passeios de moto e também pela realização das análises da capacidade antioxidante dos extratos de açaí e jaboticaba.

À Adriana Passos Dias e Daniel Estevão de Souza, da Universidade Estadual de Londrina (UEL), pelo auxílio no processo de extrusão e análises das propriedades mecânicas das embalagens biodegradáveis deste trabalho.

À Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), pela oportunidade do acesso ao ensino superior público e de qualidade.

Aos técnicos de laboratório, Fernanda Arpini Souza, Silvia Tormen, Ellen Bernardi, Marli Busanello Niedermeyer e Edmilson Kleinert por toda ajuda e disposição.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, pelo apoio financeiro.

À todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, muito obrigada!

EPIGRAFE

"Jamais considere seus estudos como uma obrigação, mas como uma oportunidade invejável para aprender a conhecer a influência libertadora da beleza do reino do espírito, para seu próprio prazer pessoal, e para proveito da comunidade à qual seu futuro trabalho pertencer".

Albert Einstein

RESUMO

Pesquisas sobre filmes biodegradáveis surgiram da necessidade de alternativas para o uso das embalagens sintéticas, devido ao impacto ambiental que as mesmas causam ao meio ambiente. Aliado a isso, os consumidores buscam por produtos com maior qualidade e maior vida de prateleira e que não causem danos ambientais. Logo, o objetivo deste trabalho foi elaborar e caracterizar embalagens biodegradáveis ativas obtidas por extrusão de amido de mandioca, poliéster biodegradável (polibutileno adipato co-tereftalato – PBAT), plastificante e extrato de açaí (*Euterpe oleraceae*), e avaliar o efeito antioxidante e suas propriedades no acondicionamento de azeite de oliva extravirgem. Inicialmente foi realizada a caracterização dos extratos de açaí e jabuticaba quanto a determinação de fenólicos totais e da atividade antioxidante e também foi realizado no extrato de açaí, as análises centesimal. Em uma segunda etapa, foi realizada a elaboração dos filmes com PBAT (30%), amido de mandioca (56%), plastificante (glicerol) (14%), ácido cítrico (0,03%) com diferentes concentrações do extrato de açaí (1, 2, 3 e 4%) e filmes controle (sem extrato). Os mesmos foram caracterizados quanto à: permeabilidade a vapor de água (PVA), resistência tração (RT), alongação (ELO), opacidade (OP), atividade de água (a_w), solubilidade em água (SOL), solubilidade em óleo e cor. Todas essas análises foram realizadas no início (dia 0) e no final do experimento (dia 120). Paralelamente, foi realizado a elaboração de sachês para verificar o efeito antioxidante no acondicionamento de azeite de oliva extra-virgem em todos os tratamentos, através da a_w , índice de acidez (IA), índice de peróxido (IP), dienos conjugados (DC), determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) e presença de compostos fenólicos (CF) por 0, 30, 60, 90 e 120 dias de armazenamento ($25 \pm 3^\circ\text{C}$). Foi possível o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis compostas de amido de mandioca, acrescidas de PBAT, glicerol e de EA (1, 2, 3 e 4 %), e tiveram boa processabilidade na etapa de extrusão termoplástica. A variação das concentrações utilizadas de EA apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$) em todas as propriedades avaliadas. A incorporação do EA, no tempo inicial provocou aumento da espessura, RT, ELON, módulo elástico, SOL, solubilidade em óleo e opacidade em todas as formulações. Após 120 dias de armazenamento, houve redução da espessura, dos filmes FA1, FA2 e FA3 em relação ao dia 1. Os valores de RT, módulo elástico, a_w e opacidade aumentaram, enquanto que os valores de ELO diminuíram, mostrando que os filmes se tornaram mais frágeis e rígidos, devido a interação do produto armazenado e embalagem. Ao final do período de estocagem, os valores de IA e IP ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação vigente. Os teores de DC, mostraram que do tempo 0 dias ao tempo 120 dias, os filmes com adição de 1% e 3% de EA mantiveram a estabilidade do azeite de oliva contra a oxidação lipídica. Quanto ao teor de TBARS, foi observado que no tempo de 90 dias de estocagem dos sachês, a amostra acondicionada na embalagem tradicional (PEBD), apresentou maior valor desse parâmetro, e a embalagem com 3% de EA apresentou o menor valor. Foram observadas perdas significativas dos CF nos filmes com adição de EA, porém não se diferenciando estatisticamente ($p > 0,05$) da formulação controle. Durante o período de estocagem não ocorreu mudança de cor do azeite de oliva em todos os tratamentos. Pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho podem ser úteis para futuros estudos e aplicações em produtos alimentícios, pois se mostrou aplicável no acondicionamento de azeite de oliva extravirgem.

Palavras-chaves: Açaí. Filme biodegradável. Oxidação.

ABSTRACT

Research on biodegradable films has emerged from the need for alternatives to the use of synthetic packaging, due to the environmental impact they cause to the environment. Alongside this, consumers are looking for products with higher quality and longer shelf life that do not cause environmental damage. Therefore, the objective of this work was to elaborate and characterize active biodegradable packages obtained by extrusion of cassava starch, biodegradable polyester (polybutylene adipate co-terephthalate - PBAT), plasticizer and açai extract (*Euterpe oleracea*), and to evaluate the antioxidant effect and its properties in the packaging of extra-virgin olive oil. Initially the characterization of the extracts of açai and jaboticaba was carried out regarding the determination of total phenolic and of the antioxidant activity and also the açai extract, the centesimal analyzes. In a second step, the films were elaborated with PBAT (30%), cassava starch (56%), plasticizer (glycerol) (14%), citric acid (0.03%) with different concentrations of açai extract (1, 2, 3 and 4%) and control films (without extract). They were characterized as: water vapor permeability (PVA), tensile strength (RT), elongation (ELO), opacity (OP), water activity (aw), water solubility (SOL), oil solubility and color. All analyzes were performed at the beginning (day 0) and at the end of the experiment (day 120). At the same time, it was carried out the preparation of sachets to verify the antioxidant effect in the packaging of extra virgin olive oil in all treatments, through aw, acid index (AI), peroxide index (PI), conjugated dienes (DC), determination of reactive substances to thiobarbituric acid (TBARS) and presence of phenolic compounds (CF) at 0, 30, 60, 90 and 120 days of storage (25 ± 3 ° C). It was possible to develop biodegradable packages composed of cassava starch, plus PBAT, glycerol and EA (1, 2, 3 and 4%), and had good processability in the thermoplastic extrusion step. The variation of the concentrations of EA showed significant differences ($p < 0.05$) in all evaluated properties. The incorporation of EA at the initial time caused increased thickness, RT, ELON, elastic modulus, SOL, solubility in oil and opacity in all formulations. After 120 days of storage, there was a reduction in the thickness of films FA1, FA2 and FA3 in relation to day 1. The values of RT, elastic modulus, aw and opacity increased, while ELO values decreased, showing that the films were have become more fragile and rigid due to the interaction of the stored product and packaging.. At the end of the storage period, the values of IA and IP were below the limits established by current legislation. DC contents showed that from time 0 days to time 120 days, films with 1% and 3% EA addition maintained the stability of olive oil against lipid oxidation. Regarding the TBARS content, it was observed that in the 90 - day storage time of the sachets, the sample wrapped in the traditional packaging (LDPE) had a higher value of this parameter, and the packaging with 3% EA had the lowest value. During the storage period there was no change in the color of olive oil in all treatments. It can be concluded that the results obtained in this work may be useful for future studies and applications in food products, as it was shown to be applicable in the packaging of extra virgin olive oil.

Key-words: Acai. Biodegradable film. Oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Classificação de polímeros biodegradáveis.	18
Figura 2- Funções básicas das embalagens, juntamente com a atuação das embalagens ativas e inteligentes.	20
Figura 3- Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).	22
Figura 4- Estrutura química do poli(adipato cotereftalato de butileno) (PBAT).	25
Figura 5- Estrutura química do glicerol.	25
Figura 6- Esquema de extrusora.	28
Figura 7- Representação de uma extrusora a sopro.	29
Figura 8- Permeação de vapor de água em filmes poliméricos.	32
Figura 9- Fluxograma das atividades realizadas durante o trabalho.	38
Figura 10- Esquema da determinação da permeabilidade ao vapor de água.	42
Figura 11 - Sachês para armazenamento de azeite de oliva, em porções individuais, produzidos a partir de: a) filme controle (FCO) e b) filme com 4,0% de extrato de açaí (FA4).	45
Figura 12- Ilustração das etapas para retirada do excesso de azeite de oliva.	46
Figura 13- Filmes elaborados com PBAT, amido de mandioca, glicerol com 1, 2, 3 e 4 % de extrato de açaí (EA).	53
Figura 14- Opacidade dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).	67
Figura 15- Filme controle (sem adição de EA) com o azeite de oliva extravirgem no tempo 0 (a) e o mesmo filme após 120 dias de armazenamento (sem o azeite de oliva) (b).	70
Figura 16- Representação gráfica dos valores de Índice de acidez (IA) apresentados pelo azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	75
Figura 17- Representação gráfica dos valores de Índice de peróxido (IP) apresentados pelo azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	77
Figura 18- Representação gráfica dos valores de compostos fenólicos (CF) apresentados pelo azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Faixa de temperatura de gelatinização de alguns tipos de amido.....	23
Tabela 2 - Formulações da elaboração dos filmes biodegradáveis de PBAT, amido de mandioca (AM), ácido cítrico e glicerol (GLI).	40
Tabela 3- Valores da capacidade antioxidante pelo método ABTS e DPPH e conteúdo de compostos fenólicos (CF) de extratos de açaí e jabuticaba.	49
Tabela 4- Teor de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos fibras e carboidratos totais do extrato seco de açaí.	51
Tabela 5- Espessura e permeabilidade a vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).	53
Tabela 6- Propriedades mecânicas (resistência a tração, alongação e modulo elástico) dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).	59
Tabela 7- Solubilidade em água, solubilidade em óleo e atividade de água, dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).....	64
Tabela 8- Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e diferença de cor (ΔE) de filmes com diferentes concentrações de Extrato de Açaí (EA).....	69
Tabela 9- Valores obtidos da atividade de água (a_w) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	72
Tabela 10 - Valores obtidos do Índice de Acidez (IA) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	73
Tabela 11-Valores obtidos do Índice de Peroxido (IP) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	76
Tabela 12- Valores da determinação de dienos conjugados (DC) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.....	79
Tabela 13- Valores obtidos das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.	80
Tabela 14 - Valores obtidos de Compostos Fenólicos (CF) no azeite armazenado nos filmes controle, com EA e PEBD.....	82
Tabela 15- Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e diferença de cor (ΔE) das amostras acondicionadas nos diferentes tratamentos.....	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVO ESPECÍFICO	17
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1	POLIMÉROS BIODEGRADÁVEIS	18
3.2	EMBALAGENS ATIVAS	19
3.3	MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS	21
3.3.1	Amido	21
3.3.2	Poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT)	24
3.3.3	Glicerol	25
3.3.4	FONTES NATURAIS DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES	26
3.3.4.1	Extrato de Açaí	26
3.3.4.2	Extrato de Jabuticaba	27
3.6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS BIODEGRADÁVEIS	29
3.6.1	Espessura	29
3.6.2	Propriedades mecânicas	30
3.6.3	Propriedades de barreira	31
3.6.3.1	Propriedades de barreira ao vapor de água (PVA)	31
3.6.5	Propriedades ópticas	33
3.7	AZEITE DE OLIVA	34
3.7.1	Degradação do azeite de oliva	35
4	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1	MATERIAIS	37
4.2	EQUIPAMENTOS	37
4.3	MÉTODOS	37
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DE AÇAÍ E JABUTICABA	39
4.4.1	Determinação de fenólicos totais	39
4.4.2	Determinação da capacidade antioxidante pelo método DPPH	39
4.4.3	Determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS	39
4.4.4	Composição centesimal do extrato de açaí	40
4.5	PRODUÇÃO DOS FILMES ATIVOS BIODEGRADÁVEIS	40
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES	41
4.6.1	Atividade de água (a_w)	41
4.6.2	Solubilidade em água e óleo	41
4.6.3	Espessura	42
4.6.4	Permeabilidade ao vapor da água (PVA)	42
4.6.5	Resistência à tração, porcentagem de alongação e módulo de elasticidade	43
4.6.6	Opacidade	43
4.6.7	Cor	44
4.7	ELABORAÇÃO DOS FILMES	44
4.7.1	Higienização dos sachês convencionais	45

4.8 MONITORAMENTO DAS EMBALAGENS ATIVAS E DO AZEITE DE OLIVA DURANTE ARMAZENAMENTO.....	45
4.8.1 Procedimento da retirada do excesso de azeite de oliva extravirgem para caracterização das embalagens ativas.....	45
4.8.2 Caracterização das embalagens ativas	46
4.8.3 Atividade de água (a_w)	46
4.8.4 Índice de Acidez (IA)	46
4.8.5 Determinação de Peróxido (IP)	47
4.8.7 Determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS)....	47
4.8.8 Teor de compostos fenólicos (CF).....	47
4.8.9 Cor	48
4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DE AÇAÍ E JABUTICABA	49
5.1.1 Capacidade antioxidante (DPPH e ABTS) e determinação de compostos fenólicos (CF).....	49
5.1.2 Composição centesimal do extrato de açaí.....	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS.....	52
5.3.1 Espessura e Permeabilidade a Vapor de Água (PVA).....	53
5.3.2 Resistência a tração (RT), porcentagem de alongação (ELO) e módulo elástico.....	57
5.3.4 Solubilidade em água, solubilidade em óleo e atividade de água.....	63
5.3.3 Opacidade	67
5.3.4 Cor	68
5.4 MONITORAMENTO DAS EMBALAGENS ATIVAS E DO AZEITE DE OLIVA DURANTE ARMAZENAMENTO.....	71
5.4.1 Atividade de água (a_w).....	71
5.4.2 Índice de Acidez (IA)	73
5.4.3 Determinação de Peróxido (IP)	75
5.4.4 Determinação de dienos conjugados (DC)	78
5.4.5 Determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS)....	80
5.4.6 Teor de compostos fenólicos (CF).....	82
5.4.7 Cor	84
6 CONCLUSÃO	92
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
8 ANEXOS	113

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos as embalagens vêm sendo alvo de inúmeras pesquisas e novas tecnologias estão sendo desenvolvidas com o intuito de atender à demanda dos consumidores, que estão cada vez mais exigentes por qualidade e segurança alimentar, sem desconsiderar as questões ambientais (BITENCOURT, 2013).

As embalagens plásticas são, em sua maioria, produzidas a partir de polímeros derivados de petróleo e que não são biodegradáveis. Com isso levam muitos anos para se decomporem na natureza, o que causa um sério problema principalmente pelo acúmulo de lixo urbano (ANDRADE-MOLINA, 2012). Atualmente muitos países já reconhecem a necessidade de diminuir a quantidade de materiais de difícil degradação, principalmente os plásticos sintéticos, e realizam esforços em pesquisas para encontrar alternativas viáveis (FARIAS et al., 2011). Desta forma, uma das soluções encontradas é o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis que utilizam polímeros provenientes de fontes renováveis não agressivas ao meio ambiente (SOUZA, 2001).

Nos últimos anos as embalagens dos alimentos deixaram de exercer somente a função de *marketing* e de proteção passiva e começaram a ter um papel mais ativo na conservação, na manutenção da qualidade e na segurança dos alimentos (ANDRADE-MOLINA, 2012). A embalagem ativa é considerada um sistema que proporciona inúmeros benefícios para indústria de alimentos, pois, através dele, pode-se obter maior controle nas condições de armazenamento, como também contribuir para a melhoria da qualidade e para o aumento da vida de prateleira em relação às embalagens tradicionais (ADAY & YENER et al, 2015).

Os materiais mais comumente utilizados na produção de embalagens biodegradáveis são os polissacarídeos, os lipídios e as proteínas (GILBERT et al., 1997). O amido, que é um polissacarídeo, tem sido considerado como um dos elementos mais promissores por aliar a disponibilidade, o baixo custo e o bom desempenho na produção de embalagens (WILHELM et al., 2003).

Segundo Mali, Grossmann e Yamashita (2010) a grande tendência na pesquisa e no desenvolvimento das embalagens de amido está voltada para a combinação de amido e poliésteres biodegradáveis, sendo produzidas através da tecnologia de co-extrusão e sopro. Esta combinação permite a redução dos custos de produção e, além disso, a obtenção de materiais com maior estabilidade em relação às condições ambientais. Mesmo que os poliésteres empregados apresentem valores comerciais acima dos convencionais, podem representar uma alternativa viável, já que podem ser usados em processos de escala industrial. Assim, dentre os polímeros sintéticos biodegradáveis mais promissores e

estudados em interações com o amido está o PBAT (poli(butileno adipato cotereftalato)), que é um poliéster procedente de reações químicas de monômeros de origem petrolífera.

Diversos compostos podem ser incorporados às embalagens visando atribuir propriedades de barreiras específicas. Um dos principais sistemas são as embalagens com ação antioxidante e antimicrobiana, que tendem a retardar ou diminuir o processo de oxidação do produto embalado, inibindo o crescimento de microrganismos e sendo de grande importância para a indústria alimentícia (FANG et al., 2017).

Na produção de embalagens ativas, normalmente se empregam antioxidantes sintéticos. No entanto, o uso dos mesmos tem sido questionado, pois diversos trabalhos afirmam que estes antioxidantes promovem efeitos tóxicos e carcinogênicos aos indivíduos (BERNARDO-GIL; RIBEIRO; ESQUÍVEL, 2002). Com isso, a busca por antioxidantes naturais extraídos de vegetais, frutas e especiarias e que sejam capazes de retardar a oxidação de alimentos e substituir os aditivos sintéticos tem despertado interesse entre os pesquisadores (MAISANABA et al., 2017).

Como exemplo, pode-se citar a capacidade antioxidante presente no extrato de açaí, que já teve sua eficácia comprovada (RUFINO et al., 2010). Assim, sua utilização na produção de embalagens biodegradáveis ativas pode ser uma opção de embalagem antioxidante para a conservação no acondicionamento de produtos adicionados de substâncias hidrofóbicas. Além disso, caso a embalagem apresente características adequadas, poderá ser uma alternativa para substituir filmes que utilizam polímeros derivados do petróleo, sendo uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Elaborar e caracterizar embalagens biodegradáveis ativas obtidas por extrusão termoplástica seguida de sopro de amido, poliéster biodegradável, plastificante e extrato de açaí (*Euterpe oleraceae*), e avaliar o efeito antioxidante das mesmas e suas propriedades no acondicionamento de azeite de oliva.

2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

Os objetivos específicos do presente trabalho foram:

- Determinar os compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante (ABTS e DPPH) do extrato de açaí e jabuticaba;
- Caracterizar o extrato de açaí quanto à umidade, às cinzas, à proteínas, aos lipídios e aos carboidratos;
- Elaborar embalagens biodegradáveis compostas de amido de mandioca, acrescidos de poliéster biodegradável (poli butileno adipato co-tereftalato - PBAT), plastificante (glicerol) e de extrato de açaí;
- Caracterizar as embalagens biodegradáveis quanto à permeabilidade ao vapor de água (PVA), à resistência à tração (RT), à porcentagem de alongação (ELO), à opacidade (OP), à atividade de água, à solubilidade em água, à solubilidade em óleo e à cor, nos dias 0 e após 120 dias de armazenamento;
- Verificar o efeito retardador da oxidação na conservação do produto embalado através das seguintes análises: (i) atividade de água; (ii) índice de acidez (IA); (iii) determinação de peróxido (IP); (iv) determinação de dienos conjugados; (v) determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS); (vi) teor de compostos fenólicos (CF) e (vii) cor.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

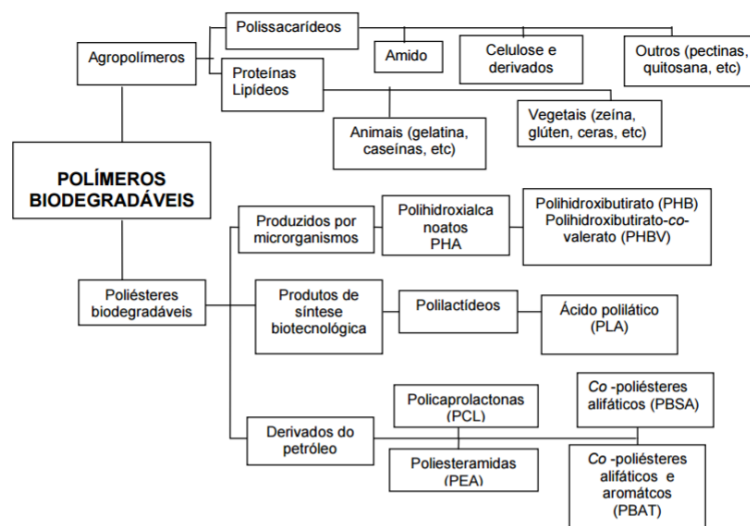
3.1 POLIMÉROS BIODEGRADÁVEIS

Polímeros biodegradáveis são materiais nos quais a degradação resulta primariamente da ação de microrganismos (fungos, bactérias e algas) de ocorrência natural, gerando gás carbônico (CO₂), metano (CH₄), componentes celulares e outros produtos, segundo estabelecido pela "American Standard for Testing and Methods" (ASTM-D-833 apud FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Apesar de terem sido descobertos a alguns anos, os plásticos biodegradáveis ainda hoje possuem uma participação pequena no mercado internacional. Apesar da vantagem de sua aplicação quanto à preservação do meio ambiente, os mesmos são mais caros e, por serem menos flexíveis, têm aplicações limitadas (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Segundo Avérous e Boquillo (2004) os polímeros biodegradáveis podem ser divididos em duas grandes famílias, o agropolímeros e os poliésteres biodegradáveis, como demonstrado na figura abaixo (Figura 1).

Figura 1- Classificação de polímeros biodegradáveis.



Fonte: adaptado de Avérous e Boquillo (2004).

Entre os materiais que são utilizados para a elaboração de embalagens biodegradáveis, os de origem agrícola apresentam destaque, pois estão disponíveis o ano todo, apresentam menor custo e advêm de fonte renovável (CARR, 2007). Assim, dentre as matérias primas mais utilizadas estão os polissacarídeos, as proteínas e os lipídios. Geralmente ocorre o uso

combinado desses materiais utilizados na formulação dos filmes, que são estruturas independentes (finas películas) que apresentam aparência e funções protetoras semelhantes aos filmes poliméricos sintéticos. (ASSIS; BRITO, 2014; ROSENTHAL, 2008).

Com relação ao processo de obtenção, os polímeros biodegradáveis da classe dos poliésteres podem ser divididos em 3 grupos: (i) produzidos por microrganismos (fermentação), que são os polihidroxialcanoatos (PHA); (ii) produzidos por via biotecnológica, que são os polilactídeos (os monômeros são sintetizados e depois polimerizados); e (iii) provenientes da indústria petroquímica, que são as policaprolactonas (PCL), as poliesteramidas (PEA), os co-poliésteres alifáticos (PBSA) e co-poliésteres alifáticos e aromáticos (PBAT) (AVÉROUS; BOQUILLON, 2004).

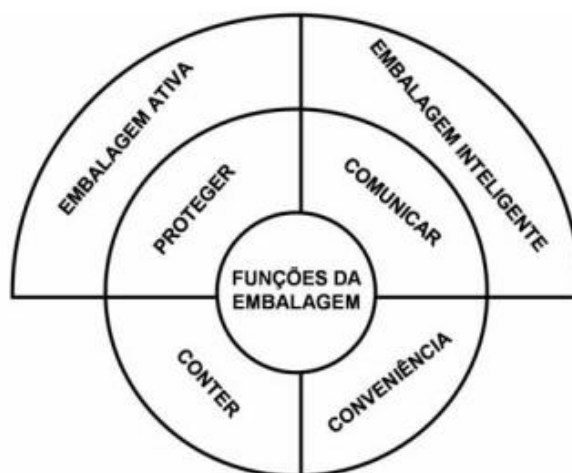
Brito et al., (2013) elaboraram embalagens biodegradáveis por meio de extrusão, utilizando o amido de mandioca, a gelatina, o PBAT (polibutileno adipato co-tereftalato), o glicerol e o óleo essencial de orégano. Os resultados mostraram que os filmes elaborados com a adição do óleo essencial de orégano promoveram uma diminuição de resistência mecânica, mas apresentaram ganho de flexibilidade e de elasticidade. Porém, a adição da gelatina tornou os filmes opacos e menos resistentes, mas ambos os componentes adicionados não modificaram sua solubilidade e permeabilidade ao vapor da água.

Segundo Scapim (2009) a produção de blendas compostas de poliésteres biodegradáveis como o PBAT, e de agropolímeros como o amido pode favorecer a obtenção de embalagens de menor custo e características apropriadas.

3.2 EMBALAGENS ATIVAS

As principais funções das embalagens convencionais são conter, comunicar, proteger e conferir conveniência ao produto elaborado, preservando ao máximo a qualidade do mesmo e prolongando a sua vida de prateleira (Figura 2) (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005, SANTOS; YOSHIDA, 2011). Contudo, as embalagens convencionais estão lentamente perdendo espaço para as embalagens “ativas” e “inteligentes” que interagem e promovem o aumento da vida de prateleira do produto, incorporando também substâncias de interesse, além de assegurar qualidade e proporcionar maiores informações aos consumidores sobre o estado atual do produto quando comparadas às embalagens convencionais (BRAGA; PERES, 2010).

Figura 2- Funções básicas das embalagens, juntamente com a atuação das embalagens ativas e inteligentes.



Fonte: adaptado de Yam, Takhistov e Miltz (2005).

Segundo Soares et al. (2002) a embalagem ativa é um tipo de embalagem que atua nas condições de armazenamento do alimento, prolongando a vida de prateleira e melhorando a segurança ou as propriedades sensoriais, enquanto mantém a qualidade do produto. Esse tipo de tecnologia vem sendo utilizada em um grande número de produtos alimentícios tais como: bolos, pães, pizza, massa fresca, peixe, chá, feijão, farinhas, vinhos, *snacks*, frutas e hortaliças, entre outros (VERMEIREN et. al., 2000).

Os compostos ativos que estão sendo normalmente incorporados ao material da embalagem são substâncias bactericidas, antioxidantes, anti-umectantes, antimicrobianas, enzimas, entre outros (SANTOS e YOSHIDA, 2011). Muller (2016) desenvolveu embalagens biodegradáveis ativas de amido de pinhão e mandioca, polibutíleno adipato co-tereftalato (PBAT) e extratos de alecrim, e chá verde e erva-mate, todas desenvolvidas por extrusão soprada. A autora utilizou os filmes biodegradáveis desenvolvidos para embalar manteiga orgânica e observou uma diminuição significativa da oxidação do produto embalado durante 60 dias de armazenamento. Zehetmeyer (2016) elaborou filmes biodegradáveis de poli(butíleno adipato-cotereftalato) (PBAT) com incorporação de um aditivo antimicrobiano (nisina). A autora observou que os filmes ativos demonstraram inibição contra a bactéria Gram-positiva *Listeria monocytogenes*.

Em virtude da infinidade de agentes ativos que podem ser incorporados nas embalagens, é primordial o conhecimento dos processos fisiológicos, físicos e químicos que envolvem o alimento a ser embalado. Segundo Braga e Peres (2010) cada alimento possui o seu mecanismo de degradação, podendo variar de acordo com o tipo de processamento e a

sua composição. Deste modo, diversos processos podem ocorrer internamente nas embalagens que dependem das propriedades do alimento e da interação com o ambiente que o cerca e, conseqüentemente, tais eventos influenciam na escolha do agente ativo a ser incorporado na embalagem.

Para Azeredo, Faria e Azeredo (2000) os filmes compostos de sistemas ativos constituem uma ferramenta tecnológica importante para aumentar a vida de prateleira dos produtos alimentícios, principalmente, daqueles que são suscetíveis à oxidação. O uso de embalagens antioxidantes consiste na adição de compostos que possuem atividade antioxidante em filmes plásticos, papéis ou sachês, de onde são liberados para retardar as reações de oxidação (CAETANO et al., 2009).

Os compostos antioxidantes normalmente utilizados para a conservação de alimentos são o BHA (butil-hidroxianisol), BHT (butil-hidroxitolueno) e o TBHQ (tertbutil-hidroquinona). No entanto, o uso dos mesmos tem sido questionado, pois diversos trabalhos afirmam que eles apresentam efeitos tóxicos e carcinogênicos aos indivíduos (BERNARDOGIL; RIBEIRO; ESQUÍVEL, 2002). Assim, a busca por antioxidantes naturais extraídos de vegetais, frutas e especiarias, que são capazes de retardar o processo de oxidação de alimentos e substituir os aditivos sintéticos, tem aumentado o interesse dos pesquisadores (RAVELLI, 2011).

Diversos estudos têm sido realizados visando verificar a potencialidade dos antioxidantes naturais na elaboração de filmes ativos. Reis (2011) avaliou a aplicação de filmes de fécula de mandioca plastificados com glicerol, com adição de polpa de manga (até 20% m/m) e extrato de erva-mate (até 30% m/m), como fontes de compostos ativos na conservação do produto embalado (azeite de dendê). Os resultados demonstraram que os antioxidantes provenientes da polpa de manga e do extrato de erva mate permaneceram na matriz do filme mesmo após 45 dias de estocagem. Além disso, os filmes com a maior concentração de aditivos diminuíram a oxidação do azeite de dendê embalado. O produto com baixas concentrações de aditivos na matriz apresentou índice de peróxido de 107,0 meq kg⁻¹, enquanto o com alta concentração obteve 87,50 meq kg⁻¹.

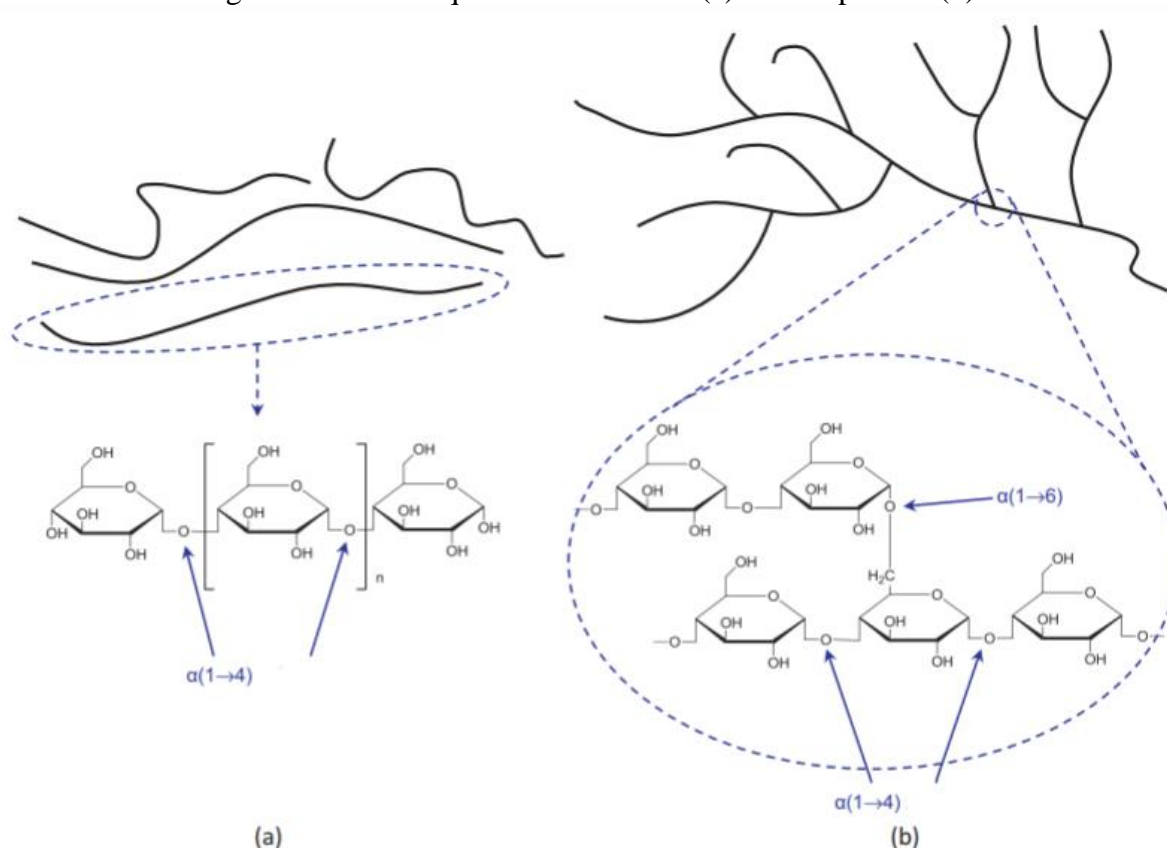
3.3 MATÉRIAS PRIMAS UTILIZADAS NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS

3.3.1 Amido

O amido é um polissacarídeo natural que pertence à classe dos carboidratos (JÚNIOR LIMA, 2018). Pela legislação brasileira (BRASIL, 2005) os amidos são definidos como produtos amiláceos extraídos das partes comestíveis de cereais, raízes, tubérculos ou rizomas, sendo denominados de fécula os amidos extraídos das partes subterrâneas comestíveis (raízes, tubérculos e rizomas).

Os grânulos de amido são formados por uma mistura de dois polissacarídeos: a amilose e a amilopectina (Figura 3). A maioria dos amidos comerciais (milho, trigo, batata e mandioca), possuem um teor de 18 a 28% de amilose (WURZBURG, 1989). A amilose possui uma cadeia linear de unidades de D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e seu teor, em amidos, é em torno de 17 a 30%, sendo que em alguns pode constituir até 75% (MAIA et al., 2000; RIBEIRO; SERAVALLI, 2007). A amilopectina possui estrutura ramificada com unidades de D-glicose unidas através das ligações α -1,4, sendo suas ramificações unidas através das ligações α -1,6 (ELLIS et al., 1998).

Figura 3-Estrutura química da amilose (a) e amilopectina (b).



Fonte: XIE et al. (2013).

O arranjo estrutural do amido está organizado em regiões amorfas e cristalinas. Na região amorfa está presente a amilose, enquanto na região cristalina estão presentes as cadeias laterais da amilopectina (PARKER; RING, 2001). Segundo Biliaderis (1991) a região amorfa é menos densa, sendo mais susceptível ao ataque enzimático e absorvendo mais água em temperaturas abaixo a de gelatinização. Já as regiões cristalinas possuem a capacidade de controlar o seu comportamento na presença de água, tornando-os grânulos consideravelmente resistentes aos ataques químicos e enzimáticos.

Quando aquecidos em excesso de água e a uma determinada temperatura, os grânulos de amido tendem a sofrer um processo conhecido como gelatinização. Esse fenômeno transforma o amido granular em uma pasta viscoelástica que leva à diminuição da cristalinidade e à destruição da ordem molecular através do rompimento das ligações de hidrogênio (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Além disso, neste processo ocorre a lixiviação de compostos solúveis, principalmente a amilose, e a ruptura total dos grânulos (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2010). A energia requerida para que ocorra o processo de gelatinização vai depender da fonte do amido, ocorrendo apenas em determinadas faixas de temperaturas, como mostra a Tabela 1, na qual estão elencadas algumas temperaturas de gelatinização para determinados tipos de amidos.

Tabela 1-Faixa de temperatura de gelatinização de alguns tipos de amido.

Amido	Intervalo de Temperatura de Gelatinização (°C)
Batata	56-66
Mandioca	58-70
Milho	62-72
Sorgo	68-75
Trigo	52-63
Milho Ceroso	63-72

Fonte: Feira (2010).

O amido é uma matéria prima que tem sido estudada na produção de materiais biodegradáveis por extrusão, pois com ele é possível transformar o amido nativo em amido termoplástico (ATP) (SOUZA e ANDRADE, 2002).

A transformação do amido em um material termoplástico envolve tanto o aquecimento na presença de água ou outro plastificante, como a presença de uma força cisalhante (tangencial) para romper a estrutura granular. Durante o processo pode ocorrer gelatinização, mas quando a água está presente em pequenas quantidades ocorre

preferencialmente a fusão dos grânulos, surgindo assim um material essencialmente amorfo (ROSA et al., 2004). À medida que ocorre a diminuição da temperatura, as cadeias poliméricas podem se associar por pontes de hidrogênio, formando uma estrutura cristalina, processo conhecido como retrogradação. A presença de ramificações na estrutura da amilopectina dificulta a interação, por isso a retrogradação é primeiramente associada à amilose (MARQUES et al., 2006). O amido não é um termoplástico verdadeiro, mas na presença de um plastificante (água, glicerol, sorbitol etc), altas temperaturas (90-180°C) e cisalhamento, ele funde e flui, permitindo seu uso em equipamentos de injeção e extrusão, assim como os plásticos sintéticos (SHIRAI, 2013).

O amido é considerado a matéria-prima mais promissora para a elaboração de filmes biodegradáveis, principalmente por apresentar baixo custo, pela grande produção mundial, e por permitir várias possibilidades de modificações físicas, químicas ou genéticas, originando assim filmes resistentes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Na literatura diversos tipos de amido são empregados para a elaboração de filmes biodegradáveis, sendo eles o amido de mandioca (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007; KECHICHIAN et al., 2010; MACHADO, 2013), o amido de milho (RIGO, 2006; BERTAN, 2008; HORN, 2012), o amido de pinhão (SILVA, 2011), e o amido de ervilha (MATTA JUNIOR et al., 2011).

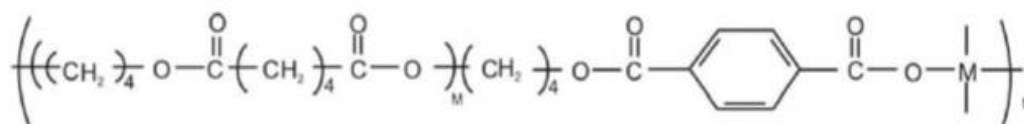
3.3.2 Poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT)

O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (Figura 4), é um polímero constituído da combinação de um polímero sintético biodegradável (poliéster alifático) com um polímero sintético não biodegradável (poliéster aromático), sendo formado a partir da reação entre 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico. Este material supera as desvantagens de muitos materiais alifáticos pois possui maior resistência à tensão, menor permeabilidade ao oxigênio e maior taxa de alongação, além de ser biodegradável (ANDRADE-MOLINA, 2012). Assim, o PBAT é degradado em poucas semanas pela ação de enzimas naturais e tem sua utilização viabilizada pelo processo de extrusão, formando filmes que possuem elevada resistência mecânica (GU et al., 2008). Frente ao exposto, o mesmo tem sido empregado na elaboração e obtenção de muitos materiais biodegradáveis (SCAPIM, 2009; BRANDELERO, YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; GARCIA et al., 2011; AZEVEDO et al., 2016).

Filmes a base de amido têm sido muito estudados como matérias-primas na produção de filmes biodegradáveis em função do alto preço e baixa disponibilidade dos polímeros

biodegradáveis comerciais. Contudo, embalagens contendo amido apresentam baixa resistência mecânica e alta suscetibilidade à umidade. Assim, para a obtenção de uma boa performance, são adicionados polímeros hidrofóbicos como o PBAT, resultando em uma embalagem mais resistente e menos permeável (RAQUÉZ et al., 2008; OLIVATO et al., 2010).

Figura 4- Estrutura química do poli(adipato cotereftalato de butileno) (PBAT).

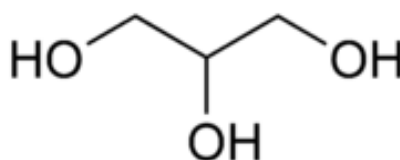


Fonte: GU et al., (2008).

3.3.3 Glicerol

Segundo a IUPAC o glicerol, ou propano-1,2,3-triol, (Figura 5) conhecido também como glicerina ou ácido glicídico, apresenta em sua estrutura três grupos hidroxílicos hidrofílicos. Em temperatura ambiente (25°C) é líquido, higroscópico, viscoso e possui sabor adocicado (ALVES et al., 2007).

Figura 5- Estrutura química do glicerol.



Fonte: Tang, Alavi e Herald (2008).

O glicerol é um dos agentes plastificantes mais efetivos e mais utilizados, pois possui maior capacidade de interação com as moléculas de amido, fornecendo maior mobilidade às cadeias da matriz polimérica dos filmes devido ao fato de que, na sua estrutura química, existem três carbonos ligados a três hidroxilas, possuindo também baixa massa molecular (SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007).

Diversos estudos têm utilizado o glicerol na elaboração de filmes. Rocha et al., (2014), ao elaborar filmes compostos à base de amido e proteína de soja, utilizaram como plastificante o glicerol, obtendo filmes flexíveis. Shimazu, Mali e Grossmann (2007), avaliando o efeito da adição do glicerol e do sorbitol em filmes de amido de mandioca,

constatarem a existência de um efeito antiplastificante quando empregados em baixas concentrações ($\leq 15\text{g}/100\text{g}$ amido) e sob baixos valores de atividade de água ($\leq 0,58$). No entanto, quando adicionados em concentrações elevadas e sob maiores atividades de água, os plastificantes empregados exercem o efeito esperado de plastificação.

3.4.4 FONTES NATURAIS DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES

3.4.4.1 Extrato de Açaí

O açaí é uma fruta da planta de "açaizeiro" (*Euterpe oleracea* Mart.) produzida na região amazônica, sendo o Brasil o principal produtor, consumidor e exportador desse fruto. Nos últimos anos, o consumo do açaí cresceu significativamente devido aos seus benefícios à saúde, pois o fruto contém compostos bioativos, como os compostos fenólicos que conferem à polpa uma boa capacidade antioxidante, anti-inflamatória e de efeito antienvhecimento (FERREIRA et al., 2016).

Em relação a sua composição, a polpa do açaí possui um alto teor de lipídios, carboidratos, fibras, vitamina E, proteínas e metais (Mn, Fe, Zn, Cu, Cr). Além disso, os frutos do açaí possuem uma intensa coloração roxa devido à alta concentração de compostos fenólicos, principalmente as antocianinas (FREGONESI et al., 2010).

As principais antocianinas presentes no açaí são: cianidina-3-glicosídeo, cianidina-3-rutinosídeo, cianidina-3-acetilhexose, cianidina-3-arabinosídeo, cianidina-3-sambubiosídeo, peonidina-3-rutinosídeo, peonidina-3-glicosídeo e pelargonidina-3-glicosídeo (YAMAGUCHI et al. 2015). Apesar da boa capacidade antioxidante das antocianinas, diversos fatores tais como temperatura, pH, luz, presença de metais, entre outros interferem em sua estabilidade, desta forma, alternativas de processamento para sua conservação estão sendo empregadas (HOMMA et al., 2006; PORTINHO et al., 2012).

Segundo Menezes, Torres e Sabaa Srur (2008), a forma em pó deste produto é um tipo de alimento de alta caloria: 489,39 Kcal/100 g de polpa liofilizada, o que se deve principalmente ao alto teor de lipídios (40,75%). Os mesmos autores também demonstraram que o teor total de carboidratos foi de 42,53% e o teor total de proteína foi de 8,13 g por 100 g de açaí liofilizado.

Rufino et al. (2010) em estudos obtidos sobre os valores da capacidade antioxidante do extrato seco do açaí sinalizaram um interessante potencial antioxidante. Para os polifenóis,

foi encontrada cerca de 3268 mg GAE/100 g, sendo considerado um valor alto de compostos fenólicos presente no extrato. Nas determinações da capacidade antioxidante por DPPH e ABTS, o extrato seco de açaí obteve 598 g/ g DPPH e 64,5 μmol respectivamente.

Há poucas as pesquisas que utilizam o açaí na elaboração de filmes biodegradáveis obtidos por extrusão. Pessanha (2016) em seus estudos sobre o desenvolvimento e a caracterização de embalagens ativas de amido de mandioca e açaí liofilizado obtidos pela técnica de espalhamento *casting*, verificou que a incorporação do açaí nos filmes obteve uma alta capacidade antioxidante (150,70 μmol Trolox), pois as antocianinas presentes tiveram uma alta interação com as moléculas de amido. O autor constatou que este fato ocorreu devido à presença das hidroxilas no amido e nas antocianinas que estabeleceram ligações de hidrogênio, permitindo a imobilização das mesmas no filme. Além disso, a incorporação do açaí na matriz aumentou a espessura e a PVA, reduzindo a solubilidade e a atividade de água.

3.4.4.2 Extrato de Jabuticaba

A jabuticaba é uma fruta nativa do Brasil, sendo encontrada em uma extensa faixa territorial do país, desde o Pará até o Rio Grande do Sul, com uma maior ocorrência e produtividade nos estados da região sudeste (ALVES, 2011). Os frutos possuem casca de cor roxa escura e a polpa esbranquiçada é macia e succulenta, de sabor pouco ácido e adocicado (MOTA et al., 2002).

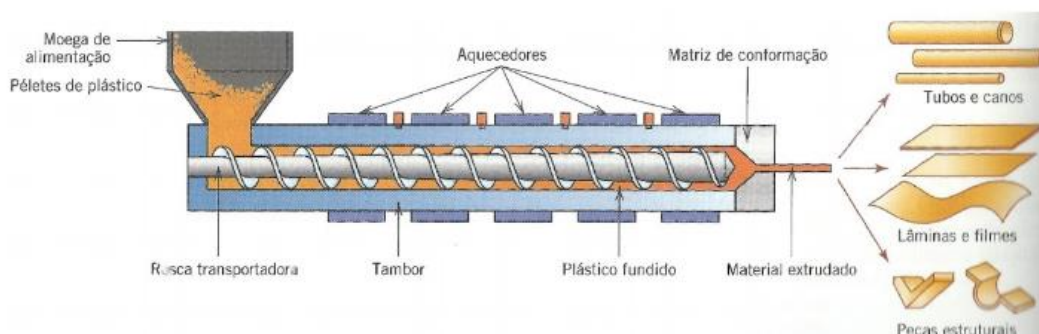
A jabuticaba possui alto valor nutricional devido a sua composição, pois apresenta quantidades consideráveis de carboidratos (15,3 g), cálcio (8,0 g), magnésio (18,0 g), fósforo (15,0 g), potássio (130 g) e vitamina C (16,2 g) (BRASIL, 2011). Além disso, a jabuticaba apresenta compostos fenólicos em sua composição, principalmente na casca (LIMA et al., 2008) onde se encontram as antocianinas consideradas como um importante antioxidante (SIMÕES, 2001).

Vários estudos corroboram com as afirmações sobre a capacidade antioxidante da jabuticaba e com seu conteúdo de compostos fenólicos. Rufino et al., (2010) ao caracterizar a capacidade antioxidante em algumas frutas tropicais do Brasil, dentre elas a jabuticaba, encontrou 3584mg GAE/100g de compostos fenólicos, 138g/g pelo método DPPH e 317 μmol Trolox pelo método ABTS, mostrando que esta fruta possui um grande potencial para ser desenvolvida como um alimento funcional (REYNERTSON, 2007). Porém, ainda não existem pesquisas que utilizam a jabuticaba na elaboração de filmes biodegradáveis obtidos por extrusão.

3.5 PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS POR EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

Atualmente a maior parte da produção de filmes e chapas poliméricas em escala industrial é realizada por meio de extrusão. Essa tecnologia é um processo térmico no qual a combinação de calor, umidade e trabalho mecânico provoca alterações nos materiais, modificando suas estruturas, formas e características (ZANELA, 2016). Neste processo utiliza-se uma extrusora, que é um equipamento constituído, em termos gerais, de um alimentador, uma rosca sem fim, um cilindro encamisado, uma matriz de saída do material e um sistema de corte (CAMISA, 2015), como mostra a Figura 6.

Figura 6- Esquema de extrusora.



Fonte: CALISTER e RETHWISCH (2012).

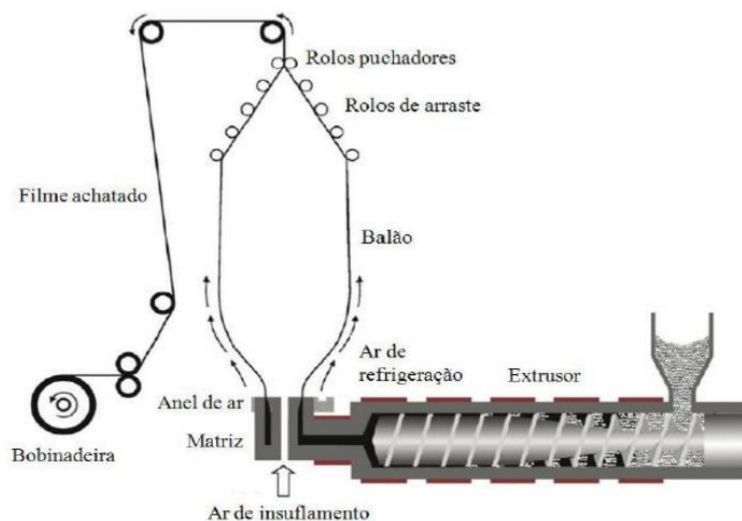
A extrusão de produtos à base de amido ocorre quando os grânulos do mesmo são expostos a elevadas temperaturas e forças de cisalhamento, ocasionando modificações físicas e químicas como a difusão da água, a expansão do grânulo, a gelatinização, a fusão, a decomposição e a cristalização do amido, formando uma fase contínua de amido termoplástico (LIU et al., 2009; OLIVATO, 2010).

O processo de extrusão consiste na mistura e no transporte de materiais por meio de uma rosca sem fim, em aquecimento contínuo, com conversão da energia mecânica em energia térmica, causando mudanças nas estruturas morfológicas e moleculares dos grânulos (BRÜMMER et al., 2002). Além disso, possui vantagens quanto a sua utilização, como: ampla flexibilidade operacional, que permite um processo contínuo de produção; habilidade de processar polímeros com elevada viscosidade na ausência de um solvente; viabilidade de injeção múltipla; e controle do tempo de resistência e do grau de mistura (LIU et al., 2009).

Uma das técnicas para a obtenção de filmes por extrusão é conhecida como sopro em balão. Esse método é realizado a partir da extrusão do polímero fundido formando um tubo

através de uma matriz anelar, onde o ar é injetado no centro, inflando o tubo até atingir um diâmetro maior. Neste momento, as paredes da bolha são estiradas na circunferência e na vertical por rolos puxadores, sendo então resfriadas, conferindo ao filme uma orientação biaxial, como mostra a Figura 7 (SHIRAI, 2013).

Figura 7- Representação de uma extrusora a sopro.



Fonte: LIM, AUREAS E RUBINO (2008).

Deste modo, a extrusão torna-se uma escolha atrativa de processamento devido à rapidez, por requerer menos espaço e um número menor de etapas e por ser um dos métodos mais utilizados na produção dos filmes comerciais (SOTHORNVIT et al., 2007).

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS BIODEGRADÁVEIS

As propriedades das embalagens dependem das interações entre os constituintes utilizados em sua elaboração e das condições de preparo e armazenamento. Todas estas características podem refletir nas propriedades funcionais dos filmes, tais como espessura, barreira ao vapor de água, atributos mecânicos (tração, alongação e módulo elástico), solubilidade em água e óleo, cor e opacidade. Desta maneira, serão apresentadas a seguir as técnicas mais utilizadas na sua caracterização.

3.6.1 Espessura

A espessura é definida como a distância perpendicular entre duas superfícies de um dado material (PETRIKOSKI, 2013). É um parâmetro que influencia as propriedades dos

filmes e que, quando controlada, permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008). O controle da espessura é um parâmetro que assegura a homogeneidade do material. Variações na espessura dos filmes podem causar alterações nas propriedades mecânicas e de barreira (PETRIKOSKI, 2013).

Camisa (2015), em seu estudo com filmes biodegradáveis de amido, PBAT e glicerol adicionado de farinha de aveia integral, todos obtidos por extrusão, obteve espessuras cujo valor médio foi de 0,957 mm. Já Muller (2016), ao elaborar filmes biodegradáveis à base de amido de pinhão, mandioca e PBAT plastificados com glicerol adicionados de diferentes concentrações de extrato de alecrim, chá verde e erva mate, obtiveram espessuras inferiores, cujos valores variaram de 0,066mm a 0,092 mm.

3.6.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas estão relacionadas com a integridade, tanto do produto, quanto da própria embalagem. Pela determinação destas propriedades é possível avaliar o desempenho dos materiais quando submetidos a esforços mecânicos, sendo possível a escolha do melhor material para o acondicionamento, transporte e manuseio do produto (SANTOS; YOSHIDA, 2011).

As principais propriedades mecânicas dos filmes são a resistência à tração, o módulo de elasticidade e a porcentagem de alongação. A resistência à tração expressa a máxima resistência do material à deformação, enquanto a porcentagem de alongação refere-se à capacidade do filme em se estender (HORN, 2012). Os filmes devem ser resistentes à abrasão e à ruptura para que o alimento não perca sua integridade durante o manuseio e transporte. Essas características dependem da formulação (solvente, macromolécula, plastificante, ajustador de pH e aditivos), do processo de obtenção e do tipo de aplicação (cobertura, suspensão fundida, entre outros) (SARMENTO, 1999).

Muller (2016) em seu estudo sobre filmes biodegradáveis obtidos por extrusão adicionados de extratos (alecrim, chá verde e erva-mate) constatou que os mesmos apresentaram valores menores de resistência à tração, à alongação, ao módulo elástico e à PVA em relação ao controle. Zehetmeyer et al. (2016) ao elaborar filmes biodegradáveis de PBAT incorporados a diferentes níveis de nisina peptídica, concluiu que a adição do antimicrobiano não causou diferenças significativas nos valores de resistência à tração quando comparado ao filme controle. Porém, no módulo de Young ocorreu o aumento dos

valores, sendo que os valores de alongação das amostras diminuíram com a adição de nisina. O autor ressalta que a adição do composto antimicrobiano mudou algumas das propriedades mecânicas dos filmes.

3.6.3 Propriedades de barreira

3.6.3.1 Propriedades de barreira ao vapor de água (PVA)

Um dos principais fatores que alteram a qualidade sensorial e a estabilidade no armazenamento de alimentos é a migração de vapor de água (GONTARD et al., 1994). O excesso de umidade no produto provoca alterações na cor, no sabor, e na textura, podendo acarretar em condições favoráveis para o desenvolvimento de microrganismos. Assim, a embalagem deve atuar como uma barreira adequada ao vapor de água, assegurando a estabilidade do produto (SANTOS; YOSHIDA, 2011).

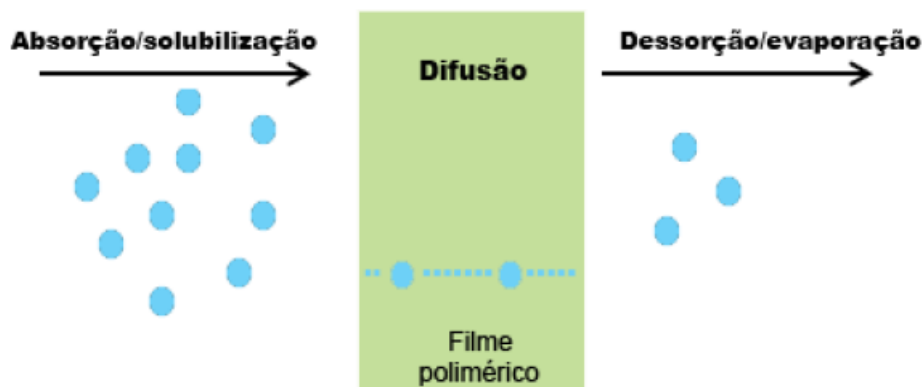
A permeabilidade ao vapor de água é definida como a taxa de transmissão de vapor de água, por unidade de área, de um material com espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão, entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa, também específica (ASTM, 1995). A permeabilidade através de um filme indica a facilidade com que um soluto migra de uma face do filme à outra, sendo a difusão molecular a principal causa para que ocorra a transferência de água. O processo de difusão molecular ocorre em três etapas: primeiramente há o movimento do permeante (gás ou vapor) para a superfície do filme e a sua absorção dentro da matriz polimérica. Ocorre então a difusão através dos poros e, por último, a evaporação da água a partir da superfície do filme, como mostra a Figura 8 (HORN, 2012). A difusão depende tanto do tamanho, do formato e da polaridade das moléculas penetrantes, como do movimento segmentado da cadeia polimérica na matriz do filme (WOLF, 2007).

Muller (2016) desenvolveu filmes a base de amido de mandioca, PBAT, glicerol adicionados de extratos de alecrim, erva mate e chá verde, sendo caracterizados quanto à permeabilidade ao vapor de água (PVA). Os resultados mostraram que nos filmes com a adição dos extratos ocorreu a redução da PVA. O autor explicou que este fato pode estar relacionado com a natureza hidrofóbica dos compostos fenólicos presentes nos extratos, que podem ter interrompido a penetração de moléculas de água, reduzindo a permeação do vapor.

De acordo com Petrikoski (2013) a permeabilidade ao vapor de água é também altamente influenciada pela quantidade e características da matéria prima utilizada no

desenvolvimento dos filmes, bem como também pela espessura do filme, presença de plastificantes e aditivos, e pelas condições de temperatura e umidade do ambiente em que são expostos.

Figura 8- Permeação de vapor de água em filmes poliméricos.



Fonte: Horn (2012).

3.6.4 Solubilidade em água e óleo

A solubilidade em água é um fator importante, uma vez que a maioria dos filmes a base de proteínas e carboidratos apresentam, em sua estrutura, uma forte interação com a água, o que eleva a solubilidade do material (VICENTINI, 2003). Neste contexto, a solubilidade indica o comportamento do filme ao entrar em contato com a água em superfícies úmidas, ou quando imerso em água, sendo influenciada pelo tipo e concentração do agente formador, pelo plastificante e pelos aditivos que são adicionados na matriz (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

A obtenção de filmes com boas propriedades de barreira ao vapor de água, isto é, com baixa permeabilidade dentro de uma grande faixa de umidade relativa, implica na utilização de um material de baixa solubilidade em água, ou seja, de caráter mais hidrofóbico. Assim, quando necessário, pode-se submeter os filmes a modificações químicas, utilizando os aditivos para adequar as propriedades de barreira ao produto a ser acondicionando (SARMENTO, 1999).

Müller, Yamashita e Laurindo (2008), avaliaram os efeitos da concentração de glicerol e sorbitol e da umidade relativa do ar sobre o coeficiente de solubilidade em água em filmes de amido de mandioca. Os autores constataram que a concentração dos plastificantes sobre as propriedades dos filmes teve grande influência devido aos grupamentos hidroxila

presentes nos plastificantes, o que tornou os filmes mais higroscópicos, aumentando os coeficientes de solubilidade dos mesmos.

Em relação a solubilidade em óleo, existem poucos estudos da avaliação desta propriedade em filmes. Porém, pesquisas estão sendo desenvolvidas para que novos aditivos que conferem resistência a óleos, possam ser incorporados na matriz de embalagens com materiais biodegradáveis (AULIN; GÄLLSTEDT; LINDSTRÖM, 2010). Aulin, Gällstedt e Lindström (2010) em estudos das propriedades de barreira ao óleo de filmes de celulose miofibrilada, constataram que o óleo teve um tempo de penetração maior em relação ao filme controle, mostrando que as miofibrilas adicionadas na matriz, conseguiram fornecer maior resistência ao óleo e também maior permeabilidade ao oxigênio.

3.6.5 Propriedades ópticas

A opacidade e a cor são os parâmetros mais utilizados para a caracterização das propriedades ópticas. A opacidade é um indicador da quantidade de luz que pode atravessar a superfície de um material. Assim, quanto maior o valor de opacidade, menor será a quantidade de luz que poderá entrar em contato com o produto alimentício (PINHEIRO et al., 2010). A caracterização da opacidade de um material é importante, pois ela pode influenciar na aceitação do produto pelo consumidor, podendo o filme ser transparente, que faz com que o consumidor conheça o produto a ser adquirido, bem como opaco, no qual podem ser utilizados como rótulos de produtos alimentícios (FAKHOURI, 2009).

Valores baixos e altos na opacidade indicam filmes transparentes e opacos, respectivamente (ALMEIDA et al., 2013). Younan et al., (2014) verificaram a influência da adição do óleo essencial de cravo e orégano na concentração de 8% em filmes elaborados a partir de amido de arroz e proteína de pescado, constatando que no óleo de cravo a opacidade do filme composto foi maior (10,83%) do que no filme com adição de óleo essencial de orégano (9,68%). O autor concluiu que essas diferenças estão relacionadas ao espalhamento da luz provocado pelas gotículas de lipídios. Rodrigues et al., (2013) verificaram a influência de amido de mandioca e de cera de carnaúba na opacidade de filmes à base de goma de cajueiro plastificados com glicerol. Os autores concluíram que houve um aumento da opacidade com o incremento da cera de carnaúba, indicando que a presença da cera não pode ser recomendada para aplicações que requerem um filme ou revestimento transparente. Muller (2016), ao elaborar filmes biodegradáveis a base de amido de pinhão, mandioca e PBAT plastificados com glicerol e com diferentes concentrações de extrato de alecrim, chá

verde e erva mate, constatou que todos os filmes tenderam para as cores amarela e verde, provenientes da adição dos extratos na matriz dos mesmos.

3.7 AZEITE DE OLIVA

De acordo com a Resolução nº 270 de 23 de setembro de 1999 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o azeite de oliva é definido como “[...] o produto obtido somente dos frutos da oliveira (*Olea europaea* L.), excluídos os óleos obtidos através de solventes ou processos de reesterificação e ou qualquer mistura de outros óleos [...]” (BRASIL, 2005). Os azeites podem ainda ser classificados quanto ao processo de obtenção nos seguintes grupos: azeite de oliva refinado, azeite de oliva virgem, azeite de oliva e óleo de bagaço de oliva refinado (BRASIL, 2012).

O azeite de oliva virgem é aquele obtido do fruto da oliveira, sendo extraído por processos mecânicos ou meios físicos, sob condições térmicas que não alterem a qualidade do azeite, e que também não tenham sido submetidas a outros tratamentos além da lavagem, decantação, centrifugação e filtração. A acidez deste tipo de óleo é expressa em ácido oleico, e deve ser menor ou igual a 0,8%, sendo o índice de peróxido menor ou igual a 20,0 (meq kg⁻¹) (BRASIL, 2012).

Quanto à composição do azeite de oliva, ele é constituído por aproximadamente 98% de triglicerídeos, sendo os 2% restantes compostos por 230 elementos químicos, tais como: hidrocarbonetos, álcoois alifáticos e triterpenos, compostos orgânicos voláteis, esteróis e antioxidantes (compostos fenólicos e carotenóides) (QUILES; RAMÍRES-TORTOSA; YAQOOB, 2006). Além disso, o azeite de oliva é uma ótima fonte de ácidos graxos monoinsaturados, representados pela série ômega-9, sendo atraente do ponto de vista nutricional, pois não interferem na concentração de colesterol dos indivíduos, sendo o principal deles o ácido oleico (HEGSTED et al., 1965).

Cardoso (2006), ao realizar o estudo do perfil de ácidos graxos, (parâmetro utilizado para a identidade do azeite de oliva), observou em nove variedades de azeite de oliva que os ácidos graxos mais abundantes foram os ácidos: oleico (65,54 a 78,49%), palmítico (5,52 a 13,71%), cervônico (3,26 a 6,92%), eláidico (2,67 a 9,77%), palmitoléico (0,36 a 2,77%) e tricosanóico (1,29 a 2,73%). Oliveira et al., (2012) ao avaliarem o perfil dos ácidos graxos dos frutos de cultivares de oliveira, também encontrou em amostras de azeite de oliva, o ácido oleico (61,3 a 62,4%), linoleico (12,30%), palmítico (9,18%) palmitoleico (3,45%) e esteárico (0,70%).

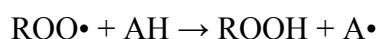
3.7.1 Degradação do azeite de oliva

Como a maioria dos azeites é composta por lipídios, a sua conservação e qualidade são limitadas pela oxidação lipídica. Este tipo de deterioração trata-se de uma série complexa de reações químicas que ocorrem entre o oxigênio presente na atmosfera e os ácidos graxos insaturados (RIBEIRO; SERAVALLI, 2007), induzindo o desenvolvimento de uma alteração sensorial conhecida como rancidez oxidativa (AZEREDO, 2012).

Nas gorduras rancificadas uma grande variedade de substâncias é encontrada, como: aldeídos, cetonas, álcoois, oxiácidos, ácidos de baixo peso molecular, entre outros (SCHAICH, 2016). Para avaliar o processo de oxidação dos lipídios existem parâmetros que permitem monitorar as alterações ocorridas, como: índice de peróxidos, dienos conjugados, análise sensorial, entre outros (ANTONIASSI, 2001). Dentre os citados, o mais utilizado é o índice de peróxidos, pois quando ocorre a deterioração de óleos e de gorduras, os peróxidos são os primeiros compostos formados, sendo que toda gordura oxidada fornece um resultado positivo no teste (REIS, 2011).

Para retardar ou inibir a oxidação lipídica nos alimentos são empregados compostos químicos conhecidos como antioxidantes (RAMALHO; JORGE, 2005). De acordo com a Portaria nº 540 de 27 de outubro de 1997 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o antioxidante é definido como uma substância que retarda o aparecimento de reações de oxidação no alimento (BRASIL, 1997). Do ponto de vista químico eles são compostos aromáticos que contêm pelo menos uma hidroxila em sua estrutura (SANTOS; BECKER, 2011).

Para Antolovich (2002) os antioxidantes (AH), interferem na participação do oxigênio, ou atuam como inibidores da reação na fase de iniciação, fazendo papel de doadores de hidrogênio, ou de aceptores de radicais livres. Esses aceptores de radicais livres reagem primeiramente com o oxigênio ($RO^2\bullet$) e não com os radicais ($R\bullet$), conforme reação abaixo.



De acordo com seu mecanismo de ação, os antioxidantes podem ser classificados como primários, ou secundários. Os antioxidantes primários são compostos fenólicos que promovem a remoção ou a inativação dos radicais livres formados durante a iniciação ou a propagação da reação oxidativa, como Butil Hidroxianisol (BHA), Butil Hidroxitolueno

(BHT), Terc-Butil-Hidroquinona (TBHQ) e Propil Galato (PG) (REIS, 2011). Já os antioxidantes secundários diminuem a taxa de oxidação por diferentes formas, mas não convertem radicais livres em produtos mais estáveis. Este tipo de antioxidante é classificado como sinergista por promover a atividade dos antioxidantes primários. Além disso, possui a capacidade de sequestrar íons metálicos, decompor hidroperóxidos em espécies não radicais, desativar o oxigênio singlete, doar átomos de hidrogênio a antioxidantes primários, ou agir como sequestrante de oxigênio. Como exemplos de antioxidante secundários podem ser citados: ácido ascórbico, ácido cítrico e ácido tartárico (REISCHE; LILLARD; EITENMILLER, 2002).

Os antioxidantes podem ser naturais ou sintéticas. No entanto, devido a alguns efeitos indesejáveis causados por doses elevadas de alguns antioxidantes sintéticos ocorreu, nos anos 80, o início do interesse pelos antioxidantes naturais (DURAN; PADILLA, 1993).

Estudos com o uso de antioxidantes naturais têm se mostrados promissores. Souza et al., (2006) avaliaram o potencial antioxidante da ficocianina frente à oxidação lipídica do óleo de soja e do azeite de oliva e constataram que ela apresentou potencial antioxidante frente ao objetivo proposto. Souza (2010) observou que a incorporação de polpas de manga e de acerola a filmes de fécula de mandioca plastificados com sacarose e açúcar invertido, viabilizaram o armazenamento de azeite de dendê. O autor concluiu que foi possível observar diferença estatística ($p < 0,05$) entre a formulação somente com polpa de manga, a qual apresentou o índice de peróxidos do produto embalado menor (61,28%) do que o embalado somente com polpa de acerola (63,69%). Além disso, os resultados também indicaram que mesmo sem a presença de aditivos antioxidantes, os filmes elaborados possuíram um efeito protetor maior da oxidação do azeite ($p < 0,05$), quando comparados aos filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

As matérias-primas que foram utilizadas são: amido de mandioca (Yoki Alimentos, PR), polibutileno adipato co-tereftalato - PBAT (BASF, Alemanha), glicerol (Dinâmica, Brasil), extratos secos por *spray dried*, solúveis em água, de açaí e jabuticaba (Heide, Brasil) e azeite de oliva extravirgem adquirido do comercio local de Laranjeiras do Sul (PR).

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados foram: (i) estufa (Solab, SL-102, Brasil), (ii) banho termostático (Quimib, Q215S2, Brasil), (iii) centrífuga (Sigma, 3-16KL, Alemanha), (iv) medidor de atividade de água (Novasina AG, CH-8953, Suíça), (v) espectrofotômetro (Thermo Scientific, China), (vi) micrômetro digital (Insize, IP54, Brasil), (vii) *shaker* (Solab, SL222, Brasil), (viii) texturômetro (Stable Micro System, TATX2i, Inglaterra), (ix) colorímetro (BYK Gardner, Estados Unidos), (x) extrusora de único parafuso (BGM, modelo EL-25, Brasil).

4.3 MÉTODOS

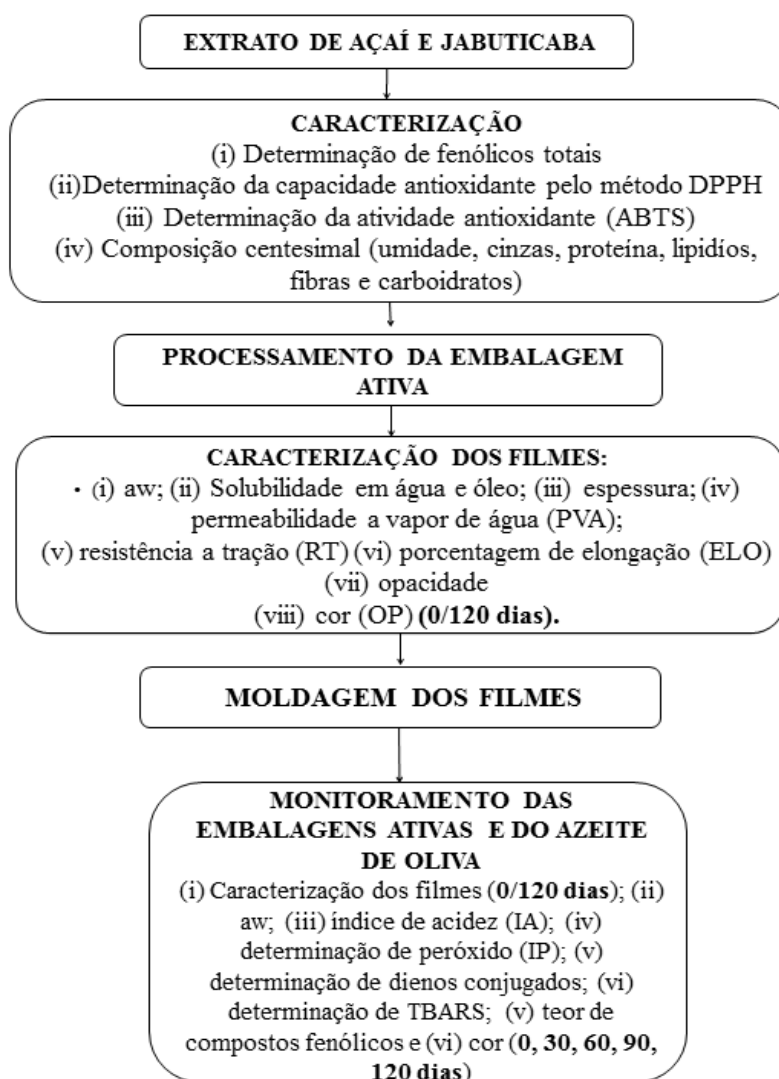
O fluxograma (Figura 9) apresenta à ordem e os períodos, no qual foram realizadas todas as etapas do desenvolvimento do trabalho. Inicialmente, foi realizada a caracterização dos extratos de açaí e de jabuticaba quanto aos seguintes parâmetros: (i) compostos fenólicos totais e (ii) atividade antioxidante dos extratos pelo método da captura do radical livre do 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) e da captura do radical livre do ácido 2,2'-azinobis-3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico (ABTS). Posteriormente, após a escolha do extrato que apresentou maior teor de compostos fenólicos e maior capacidade antioxidante, foi realizada a caracterização centesimal do mesmo através da determinação de: (i) umidade, (ii) cinzas, (iii) proteínas, (iv) lipídios e (v) carboidratos.

Em uma segunda etapa, foram elaborados os filmes controle e os demais filmes com polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT) e amido de mandioca com diferentes concentrações do extrato natural de açaí (1, 2, 3 e 4 %) (MULLER, 2016). Estes filmes foram caracterizados em relação à: (i) permeabilidade ao vapor de água (PVA); (ii) resistência à tração (RT); (iii) porcentagem de alongação (ELO); (iv) opacidade (OP); (v) atividade de

água; (vi) solubilidade em água; (vii) solubilidade em óleo e (viii) cor. Todas essas análises foram realizadas no início (dia 0) e no final do experimento (dia 120).

Foi paralelamente realizado o acondicionamento do azeite de oliva extravirgem, nos filmes para verificar o efeito retardador da oxidação na conservação do produto embalado através da avaliação dos seguintes parâmetros: (i) atividade de água; (ii) índice de acidez (IA); (iii) índice de peróxido (IP); (iv) teor de TBARS; (v) teor de dienos conjugados; (vi) teor de compostos fenólicos (CF) e (vii) cor. As análises foram realizadas em triplicata após o período de acondicionamento dos filmes em dessecador ($63 \pm 3\%$ UR) e em estufa a $25 \pm 3^\circ\text{C}$, no período de 0, 30, 60, 90 e 120 dias de armazenamento.

Figura 9- Fluxograma das atividades realizadas durante o trabalho.



Fonte: O autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DE AÇAÍ E JABUTICABA

4.4.1 Determinação de fenólicos totais

A determinação de fenólicos totais dos extratos de açaí e jabuticaba foi realizada através do método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, como descrito por Swain e Hillis (1959).

A curva padrão para os extratos de açaí e jabuticaba foi obtida através de diluições de uma solução padrão de ácido gálico. A leitura das absorbâncias foram realizadas em espectrômetro UV/VIS a 760nm e os resultados expressos em mg de EAG/g de extrato (ROESLER et al., 2007; SILVA et al., 2012).

4.4.2 Determinação da capacidade antioxidante pelo método DPPH

Para a análise das amostras foi adicionado 3,9 mL do radical 1,1-diphenil-2-picrilhidrazil (DPPH) (0,06 mmol/L) a uma alíquota de 0,1 mL da amostra. As leituras foram realizadas em espectrofotômetro a 515 nm, após 30 minutos de reação. Todas as determinações foram acompanhadas de um controle. A queda na leitura da absorbância das amostras foi correlacionada ao controle, estabelecendo-se a porcentagem de descoloração do radical DPPH e permitindo calcular, após o estabelecimento do equilíbrio da reação, a quantidade de antioxidante gasta para reduzir 50% do radical DPPH (RUFINO et al. 2007).

4.4.3 Determinação da atividade antioxidante pelo método ABTS

Para obter o extrato foi medido 5 g da amostra e 40 mL de solução metanol (50%). Após repouso de 60 min o material foi centrifugado (4000 rpm) por 15 min, sendo o sobrenadante retirado. Foi adicionado 40 mL de acetona (70%) para realizar a segunda extração seguindo-se o procedimento da primeira. Os sobrenadantes das duas extrações foram misturados, num balão (100 mL) e o volume completado com água destilada, obtendo-se o extrato.

O radical ABTS•+ (ácido 2,2'-azinobis-. 3-etilbenzotiazolina-6-sulfônico) foi formado pela reação de ABTS•+ (7 μ mol/L) com persulfato de potássio (140 μ mol/L), sendo que a mistura reagiu por 16 horas à temperatura ambiente, obtendo-se a solução radicalar na ausência de luz. Esta solução foi diluída com etanol para uma absorbância de $0,70 \pm 0,02$ a

734 nm. Alíquotas de 30µl de extrato foram adicionadas a 3 mL da solução diluída de ABTS•+ e as absorbâncias da mistura foram registradas após 6 min. A atividade antioxidante foi calculada utilizando-se a curva-padrão de 6-Hidroxi-2,5,7,8-tetrametilchroman-2-ácido carboxílico (Trolox) (Rufino et al., 2010). O experimento foi realizado em triplicata e os resultados foram expressos em µmol de Trolox/g de amostra.

4.4.4 Composição centesimal do extrato de açaí

O extrato de açaí foi analisado quanto ao teor de umidade (estufa a 105°C, protocolo 012/IV), cinzas (mufla a 550°C, protocolo 018/IV), proteínas (Kjeldahl modificado, método 037/IV), lipídios (Soxhlet, protocolo 032/IV) e carboidratos totais (calculados por diferença: 100 - % água - % de lipídios - % de proteínas - % de cinzas), segundo metodologia proposta pelo o Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.5 PRODUÇÃO DOS FILMES ATIVOS BIODEGRADÁVEIS

Os filmes foram produzidos por meio da extrusão termoplástica, com PBAT (30%), amido de mandioca (56%), plastificante (glicerol) (14%), ácido cítrico (0,03%), previamente incorporado com o aditivo antioxidante (1, 2, 3 e 4%), produzindo também um filme controle (sem adição de antioxidante). O processo de extrusão foi realizado em uma extrusora de único parafuso, com um diâmetro de parafuso (D) de 25 mm, um comprimento de 28 D e um molde de sopro de 50 mm. A produção dos filmes foi realizada com velocidade de parafuso de 35 rpm e um perfil de temperatura de extrusão de 100, 120, 120, 130 e 130°C (COSTA, 2007).

Tabela 2 - Formulações da elaboração dos filmes biodegradáveis de PBAT, amido de mandioca (AM), ácido cítrico e glicerol (GLI).

Formulações	PBAT (g)	AM (g)	GLI (g)	Ácido Cítrico (g)	Extrato de Açaí (g)
FC0	450,00	840,00	210,00	0,30	-
FA1	450,00	831,60	210,00	0,30	8,40
FA2	450,00	823,20	210,00	0,30	16,80
FA3	450,00	814,80	210,00	0,30	25,20
FA4	450,00	806,40	210,00	0,30	33,60

Legenda: FCO - filme controle; FA1 - filme com 1% de extrato de açaí; FA2 - filme com 2% de extrato de açaí; FA3 - filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4 - filme com 4,0% de extrato de açaí.

As formulações dos filmes biodegradáveis foram baseadas no estudo de Muller (2016). Assim, a Tabela 2 mostra as quantidades que foram utilizadas para o desenvolvimento dos mesmos, bem como para os filmes biodegradáveis controle (sem o extrato).

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

4.6.1 Atividade de água (a_w)

A atividade de água (a_w) foi realizada em triplicata nos filmes compostos de extratos de açaí (1, 2, 3 e 4%) e na formulação controle, sendo determinada segundo metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008).

4.6.2 Solubilidade em água e óleo

Nesta análise foi obtida a porcentagem de material seco do filme solubilizado em água após 24 horas de imersão (GONTARD et al., 1994). Discos de 2,0 cm de diâmetro dos filmes foram cortados e secos a 105°C por 24 horas¹ em estufa, para a obtenção da porcentagem de material seco. Posteriormente as amostras foram imersas em 50 mL de água destilada e o sistema foi mantido durante 24 horas à temperatura de 25°C, sob agitação (50 rpm), utilizando uma mesa agitadora orbital (*shaker*). Após este período as amostras foram secas durante 24h, a 105°C, em uma estufa com circulação e renovação de ar para determinar a massa seca final da amostra não solubilizada. A solubilidade foi realizada em triplicata e expressa de acordo com a seguinte equação:

$$SOL(\%) = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} 100$$

Na qual:

SOL é a massa solubilizada em função da massa seca inicial (%);

M_i é a massa seca inicial (g);

M_f é a massa seca final, após solubilização (g).

Para a análise de solubilidade em óleo foi realizado o mesmo procedimento mencionado acima, porém foi substituída a utilização da água por azeite de oliva extravirgem. Após o sistema ser mantido durante 24 horas a uma temperatura de 25°C, sob

agitação (50 rpm) periódica, foi então realizada a retirada das amostras com uma pinça, sendo inseridas em papel filtro qualitativo com uma área de 24 cm², onde permaneceram durante 2 horas, para posteriormente ocorrer a secagem durante 24 horas, a 105°C, em estufa com circulação e renovação de ar, para finalmente determinar a massa seca final da amostra não solubilizada.

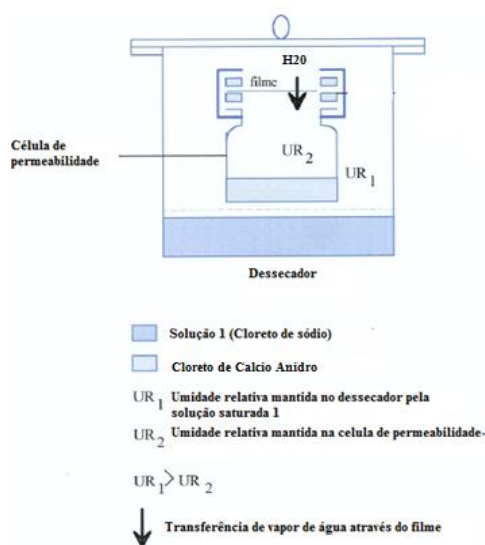
4.6.3 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada utilizando-se um micrômetro digital com resolução de 0,001 mm. A espessura foi calculada pela média aritmética de 15 medidas aleatórias sobre a área de cada filme. Essa medida foi realizada após o período de acondicionamento dos filmes (52 ± 3% UR, 25 ± 3°C, durante 48 horas).

4.6.4 Permeabilidade ao vapor da água (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada gravimetricamente de acordo com o método padrão E-96-95 da ASTM (ASTM, 1995). Os filmes em forma de disco foram selados em células de alumínio, circulares, de permeação (0,06 m x 0,035 m), possuindo uma área de exposição de 0,0028 m². Essas células foram preenchidas com cloreto de cálcio anidro e as amostras inseridas na abertura das mesmas, selando o conjunto com parafilme. Após seladas foram acondicionadas em dessecador, contendo uma solução saturada de cloreto de sódio (25 ± 3°C, 75 ± 3% UR), como mostra a Figura 10.

Figura 10- Esquema da determinação da permeabilidade ao vapor de água.



Fonte: Adaptado de Souza (2001).

O vapor de água difundido através do filme foi determinado pelo ganho de massa das células e foi monitorado a cada 24 horas durante 7 dias. A análise foi realizada em triplicata em todas as formulações dos filmes e calculada pela seguinte equação:

$$PVA = \frac{G\bar{x}}{tAP(R_1 - R_2)}$$

Onde:

PVA é a permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m². dia.kPa);

G/t é a inclinação da reta (g dia⁻¹);

A é a área de permeação filme (m²);

\bar{x} é a média aritmética de cinco medidas na área exposta do filme (mm);

P é a pressão parcial do vapor da água na temperatura do teste (kPa);

(R₁-R₂) é o gradiente de umidade relativa do ambiente contendo o cloreto de cálcio (0% UR) e a solução saturada de cloreto de sódio (75% UR).

4.6.5 Resistência à tração, porcentagem de alongação e módulo de elasticidade

As propriedades mecânicas de tração foram determinadas em um texturômetro de acordo com a metodologia da American Society for Testing and Material (ASTM D882-00, 2002), com algumas modificações.

As amostras foram cortadas nas dimensões de 70 mm x 7 mm (comprimento x largura) e condicionadas por 48 horas a uma temperatura de 25°C e 64,5% de umidade relativa de equilíbrio. A distância entre as garras foi de 30 mm e a velocidade de tração foi de 0,8 mm/s. As propriedades determinadas foram a resistência máxima à tração na ruptura (MPa), o alongamento na ruptura (alongação) (%) e o módulo Young, ou de elasticidade (MPa).

4.6.6 Opacidade

A opacidade foi realizada em triplicata e determinada utilizando um colorímetro segundo o método descrito por Sobral et al. (2001), trabalhando com iluminante D65 (luz do dia) e ângulo visual de 10°. O teste foi realizado na Universidade Estadual de Londrina

(UEL). A opacidade foi calculada, segundo os padrões de luminosidade e croma, como a relação entre a opacidade da amostra sobre o padrão preto (L^*p) e a opacidade da amostra sobre o padrão branco (L^*b), sendo apresentada em escala arbitrária (0 a 100%).

4.6.7 Cor

A determinação da cor dos filmes foi realizada utilizando um colorímetro com um fundo de cor branca, sendo as medidas realizadas em triplicata. Para a avaliação da cor nos filmes foi utilizado o parâmetro de diferença de cor (ΔE^*), com D65 (luz do dia) e os padrões Cie Lab no: a^* variando do verde (-) ao vermelho (+), b^* variando do azul (-) ao amarelo (+) e L^* variando de 0 (preto) a 100 (branco) (HELMAN, 2004).

A determinação da diferença de cor (ΔE^*) dos filmes foi realizada utilizando a equação abaixo (SOBRAL et. al., 2004):

$$\Delta E = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{0,5}$$

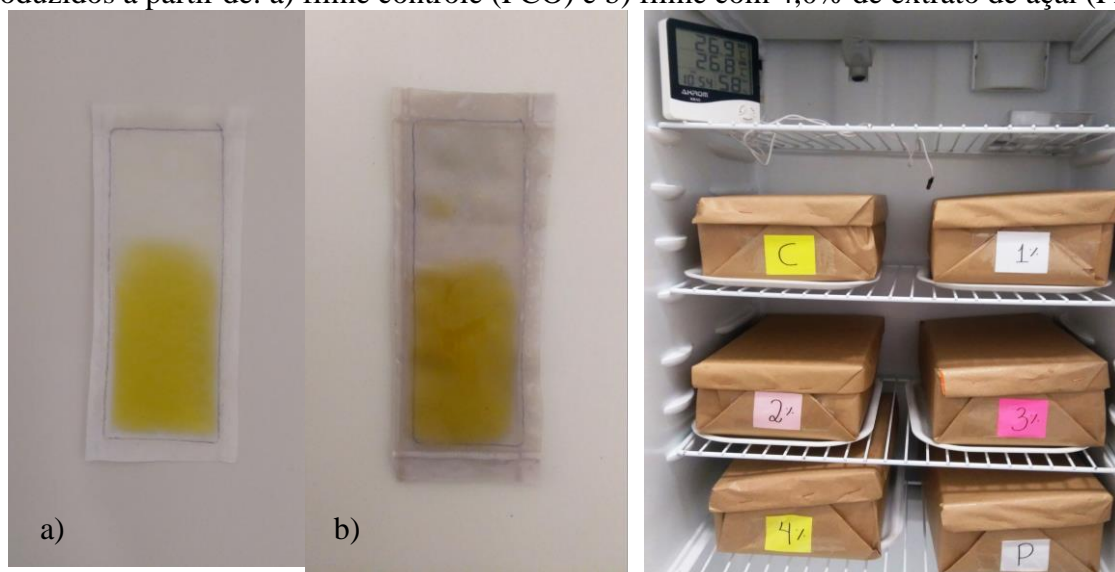
Onde:

ΔL^* , Δa^* e Δb^* = diferenças entre os cromas das amostras e do controle.

4.7 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Foram confeccionadas embalagens no formato de sacos retangulares (sachês), de dimensões de 8,5 cm x 3cm (25,5 cm²) (Figura 11), utilizando uma seladora. As dimensões dos sachês foram estabelecidas de acordo com as de sachês comerciais. Alíquotas de 4 mL foram inseridas nos sachês, utilizando uma seringa de 10 mL. Os sachês foram estocados em estufa (25 ± 3°C) com umidade relativa controlada, com o intuito de verificar a estabilidade do produto nesta condição.

Figura 11 - Sachês para armazenamento de azeite de oliva, em porções individuais, produzidos a partir de: a) filme controle (FCO) e b) filme com 4,0% de extrato de açaí (FA4).



Fonte: o autor.

4.7.1 Higienização dos sachês convencionais

Para realizar a comparação da embalagem elaborada e da embalagem convencional utilizada atualmente para armazenamento de sachê de azeite de oliva, foram obtidos sachês de polietileno com o mesmo formato. No entanto, como não foi possível obter os sachês sem o azeite no seu interior, foi realizada a retirada do azeite através das seguintes etapas: a) higienização com detergente neutro; b) enxágue com água potável; c) lavagem com uma mistura de acetona e álcool etílico (1:1); d) lavagem com detergente neutro e d) enxágue com água potável. Posteriormente as embalagens foram secas em temperatura ambiente durante 24 horas, sendo então inserido o azeite de oliva extravirgem, como mencionado no item 4.6.

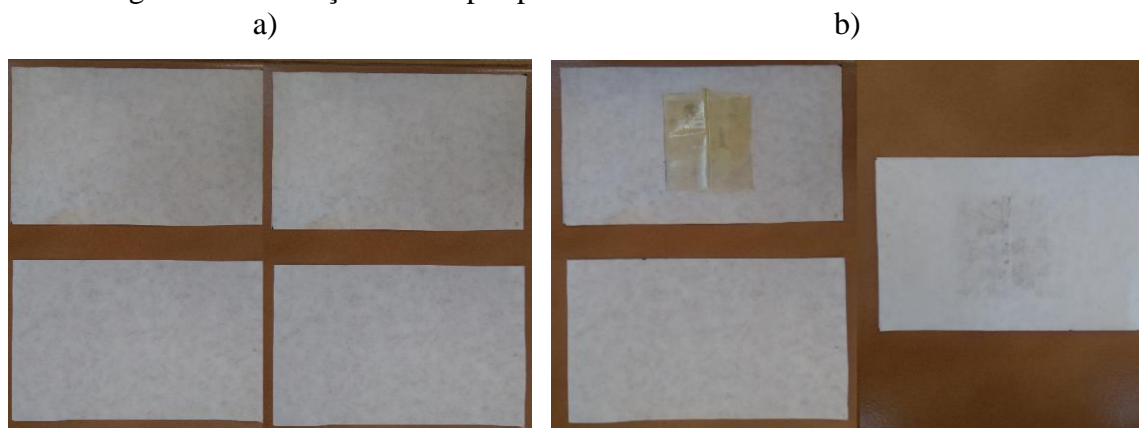
4.8 MONITORAMENTO DAS EMBALAGENS ATIVAS E DO AZEITE DE OLIVA DURANTE ARMAZENAMENTO

4.8.1 Procedimento da retirada do excesso de azeite de oliva extravirgem para caracterização das embalagens ativas

Para realizar a caracterização da embalagem, foi necessário retirar o excesso de azeite de oliva presente na mesma, antes de iniciar a caracterização dos filmes após 120 dias de armazenamento. Assim, foi realizado um corte na lateral dos sachês e após, quatro papéis filtro qualitativos foram confeccionados em formato retangular come dimensões de 17,0 cm x

12,0 cm (24 cm²) (Figura 12), correspondente à área de 4 sachês. O sachê foi inserido no centro do papel filtro, como mostra a Figura 12. O filme foi colocado entre os dois recortes de papel filtro durante 2 horas. Após esse período realizada a troca dos papéis filtros, sendo deixados por mais 10 horas em contato com o papel filtro, totalizando 12 horas de contato.

Figura 12- Ilustração das etapas para retirada do excesso de azeite de oliva.



Fonte: o autor.

4.8.2 Caracterização das embalagens ativas

As análises de caracterização das embalagens foram realizadas de acordo com o descrito nos itens 4.6.1, 4.6.2, 4.6.4, 4.6.5, 4.6.6 e 4.6.7 no primeiro (dia 0), após 120 dias de armazenamento em estufa a $25 \pm 3^\circ\text{C}$.

4.8.3 Atividade de água (a_w)

A atividade de água (a_w) foi realizada em triplicata nas amostras de azeite de oliva armazenada nos filmes compostos de extrato de açaí (1, 2, 3 e 4%) e na formulação controle, segundo a metodologia descrita pelo Instituto Adolfo Lutz (2008) nos dias 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

4.8.4 Índice de Acidez (IA)

O índice de peróxido do produto embalado foi determinado por titulometria de acordo com a metodologia da AOCS Cd 8b-90 (1990) nos dias 0, 30, 60, 90 e 120 dias de armazenamento em estufa a $30 \pm 3^\circ\text{C}$.

4.8.5 Determinação de Peróxido (IP)

A determinação do índice de peróxidos foi realizada por titulometria de acordo com a metodologia da AOCS Cd 8b-90 (1990) nos dias 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

4.8.6 Determinação de dienos conjugados

A determinação de dienos conjugados foi realizada de acordo com a metodologia AOCS Ti 1a-64 (1993), a qual consiste em diluir 0,1 g de massa da amostra em isooctano, sendo posteriormente medida a absorbância da solução no comprimento de onda de 233 nm. O valor de dienos conjugados foi expresso em % e foi realizado nos dias 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

4.8.7 Determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS)

Para a determinação de TBARS foi utilizada a metodologia adaptada de Cristofel (2014), na qual aproximadamente 1 mL da amostra (azeite de oliva) e 5,0 mL de cloreto de potássio a 1% foram homogeneizados em vortex por 2 min. A mistura foi centrifugada por 10 min a 4000 rpm. Uma alíquota de 1,0 mL do sobrenadante foi transferida para um tubo de ensaio, adicionando-se 250 µL de ácido tricloroacético 30% (m/v), 500 µL de ácido tiobarbitúrico 0,8% (m/v) e água destilada suficiente para completar o volume final de 2,0 mL. Após a adição de cada componente a mistura foi homogeneizada em vortex, seguindo a sequência indicada acima. Os tubos foram aquecidos em banho termostático a uma temperatura de 100°C por 30 min. Em seguida foi adicionado 5,0mL de 1-butanol na mistura, sendo posteriormente homogeneizado em vortex durante 2 min e centrifugado a 4000 rpm durante 15 min. A absorbância da fase orgânica foi medida em espectrofotômetro a 535nm. Esta análise foi realizada nos dias 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

4.8.8 Teor de compostos fenólicos (CF)

A concentração dos compostos fenólicos totais nos filmes, por meio do método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, como descrito por Swain e Hillis (1959), (vide item 4.3.3.). Esta análise foi realizada nos dias 0, 30, 60, 90 e 120 dias.

4.8.9 Cor

A análise colorimétrica foi realizada de acordo com a metodologia descrita no item 4.6.7 nas amostras armazenadas nos diferentes filmes, para verificar a alteração da cor nos dias 0, 30, 60, 90 e 12 dias. Todas as análises foram realizadas em triplicatas.

4.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As análises estatísticas da variância (ANOVA) foram realizadas utilizando o software ASSISTAT versão 7.7 beta (SILVA; AZEVEDO, 2009). As diferenças significativas entre as médias foram identificadas através do teste de Tukey ($p < 0,05$).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EXTRATOS DE AÇAÍ E JABUTICABA

5.1.1 Capacidade antioxidante (DPPH e ABTS) e determinação de compostos fenólicos (CF)

O resultado da determinação da capacidade antioxidante via atividade sequestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) e ácido 2,2'-azinobis-3 etilbenzotiazolina-6-sulfônico (ABTS) e a determinação de compostos fenólicos (CF) dos extratos secos de açaí (*Euterpe oleracea*) e jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), estão dispostos na tabela 3.

Tabela 3– Valores da capacidade antioxidante pelo método ABTS e DPPH e conteúdo de compostos fenólicos (CF) de extratos de açaí e jabuticaba.

Extratos	DPPH (g amostra/g)*	ABTS (μ mol Trolox/g)*	CF (mg EAG/g)*
Açaí	1,21 \pm 0,05 ^a	143,37 \pm 9,89 ^a	13,40 \pm 0,23 ^a
Jabuticaba	1,43 \pm 0,34 ^a	75,06 \pm 6,57 ^b	7,44 \pm 0,38 ^b

*Média e desvio padrão. Valores que apresentam a mesma letra, em uma mesma coluna, não apresentam diferenças significativas ($p > 0,05$) pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Os valores médios obtidos pelo método DPPH (tabela 3) para açaí e jabuticaba, foram 1,21 e 1,43 g amostra/g, respectivamente, não diferindo estatisticamente entre si ($p < 0,05$). Rufino et al., (2010) ao avaliar a capacidade antioxidante da matéria seca de açaí (*Euterpe oleracea*) e jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), obteve resultados acima dos encontrados neste trabalho, cujos valores foram de 598 e 138 g/g DPPH, respectivamente. Em amostras liofilizadas de açaí (*Euterpe oleracea*), Carvalho et al., (2017) também relataram valores acima dos encontrados neste estudo, variando de 17,86 a 71,54 g/g DPPH. Moura et al., (2018) em extrato de jabuticaba (*Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg), com baixo e alto valor de tanino, obteve valores de 9,0 e 74 g/g DPPH, respectivamente, sendo estes valores superiores ao obtidos neste estudo.

A variação dos resultados obtidos, comparando com os resultados dos autores mencionados, podem ter ocorrido devido à presença de outros compostos no extrato, tais como açúcares e tocoferóis, os quais podem ter interferido nos testes de capacidade antioxidante (REZAIRE et al., 2014). Além disso, a composição química do açaí e, portanto, a capacidade antioxidante medida, pode variar significativamente por diversos fatores, entre eles a safra as diferenças climáticas, tratamento pós colheita, entre outros (LICHTENTHÄLER et al., 2005).

Com relação aos resultados obtidos pelo método ABTS (tabela 3), se observar que houve diferença significativa ($p < 0,05$) entre as amostras analisadas, mostrando que o extrato de açaí ($143,37 \mu\text{mol Trolox/g}$) obteve um valor superior ao extrato de jabuticaba ($75,06 \mu\text{mol Trolox/g}$), indicando que por esse método, o extrato de açaí obteve maior capacidade antioxidante. Este fato pode ser mais bem elucidado, observando os resultados obtidos da determinação de compostos fenólicos (tabela 3) dos extratos, onde o extrato de açaí também apresentou um valor superior ($13,40 \text{ mg EAG/g}$) ao extrato de jabuticaba ($7,44 \text{ mg EAG/g}$) ($p < 0,05$). Ferreira et al., (2016), cita que o açaí (*Euterpe oleracea Mart.*) é rico em antocianinas e compostos fenólicos e comparado com outras frutas que possuem alto teor de antocianinas, o mesmo se destaca por possuir alta capacidade antioxidante, o que permite a aplicação do mesmo, como alimento funcional.

Comparando os resultados obtidos pelo método ABTS, com os obtidos por Rufino et al., 2010, o mesmo apresentou valores de extrato seco de açaí ($64,5 \mu\text{mol Trolox/g}$) abaixo dos encontrados neste trabalho. Já para o extrato seco de jabuticaba, os autores obtiveram resultados acima dos encontrados neste estudo ($317 \mu\text{mol Trolox/g}$). Ferreira et al., (2016) encontraram o valor da capacidade antioxidante pelo método ABTS, de $64,44 \mu\text{mol Trolox/g}$ de polpa de açaí e Lenquiste et al., (2015) ao avaliar a capacidade antioxidante da casca de jabuticaba liofilizada, obteve valores para o método ABTS, acima dos encontrados neste trabalho ($194,95 \mu\text{mol Trolox/g}$).

Em relação aos resultados da determinação de compostos fenólicos, Rufino et al., (2010) obteve resultados acima dos apresentados neste trabalho, cujos valores para os extratos secos de açaí e de jabuticaba foram de $32,68$ e $35,84 \text{ mg GAE/g}$, respectivamente. Ferreira et al., (2016) ao avaliar a capacidade antioxidante da polpa de açaí, obteve $23,70 \text{ mg GAE/g}$, sendo este superior ao apresentado neste estudo. As diferenças observadas nos resultados obtidos podem ser devido a fatores genéticos, condições ambientais e grau de maturidade dos frutos, bem como o processamento e o armazenamento (SÁNCHEZ-MORENO, 2002), podendo ser esse o fator das diferenças observadas.

Havendo diferença significativa entre a capacidade antioxidante pelo método ABTS, assim como, no conteúdo de compostos fenólicos entre os extratos secos, optou-se em continuar os estudos com o extrato de açaí, o qual apresentou valores maiores.

5.1.2 Composição centesimal do extrato de açaí

Na Tabela 4 estão apresentados os resultados da composição química (umidade, cinzas, proteínas, lipídios, fibras e carboidratos totais) do extrato seco de açaí.

Tabela 4- Teor de umidade, cinzas, proteínas, lipídeos fibras e carboidratos totais do extrato seco de açaí.

Análises	Extrato de Açaí*
Umidade (%)	6,36±0,21
Cinzas (%)	0,80±0,05
Proteína (%)	11,70±0,12
Lipídeos (%)	0,71±0,01
Fibras Totais (%)	6,56±0,01
Carboidratos totais (%)	73,78±0,33

*Média e desvio padrão.

O teor de umidade do extrato seco de açaí foi de 6,36%, sendo este teor próximo ao descrito por Torma et al., (2017), que obteve valores de seis genótipos de açaí liofilizado e uma amostra comercial, variando de 2,23 a 5,72%. Menezes et al (2008) reportou teor de umidade da polpa de açaí liofilizado inferior ao encontrado neste estudo (4,92%). Já o teor de cinzas do extrato seco de açaí apresentou valor igual a 0,80%, sendo este inferior ao verificado por Tonon, Brabet e Hubinger (2010), que obtiveram 0,44% e inferior ao verificado por Torma et al., (2017), cujo valores variaram de 3,49 a 4,44%. Em relação ao teor de proteínas para o extrato de açaí, o mesmo foi igual a 11,70%, sendo este teor muito próximo ao descrito por Barbosa et al., (2017) que obteve 11,00 %

Como se pode observar na Tabela 4, o extrato de açaí apresentou um teor baixo de lipídios (0,71%). Tonon, Brabet e Hubinger (2010) ao realizarem secagem por *spray dryer* da polpa de açaí (*Euterpe oleracea Mart*), obtiverem valores de lipídios de 6,53 e 0,21%, para polpa pura e filtrada em papel de filtro qualitativo, respectivamente. Quanto ao teor de fibra bruta, o extrato apresentou valor de 6,56%, sendo este superior ao obtido por Tonon Brabet e Hubinger (2008) que apresentou valor de 4,52%. O teor de carboidratos totais apresentado neste estudo foi de 73,78%, abaixo do obtido por Ferreira et al., (2016) apresentando valor de

85,80% e acima do obtido por Gordon et al., (2012) para a polpa de açaí (*Euterpe oleraceae* Mart.) madura (58%).

Carvalho et al., (2017) cita que as possíveis diferenças entre os resultados das análises físico-químicas encontradas no presente estudo, e aquelas relatado na literatura, pode ser atribuído a fatores como maturação, clima, localização geográfica, condições de crescimento, manuseio pós-colheita, processamento industrial da polpa e, especialmente, a variabilidade genética.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ATIVOS

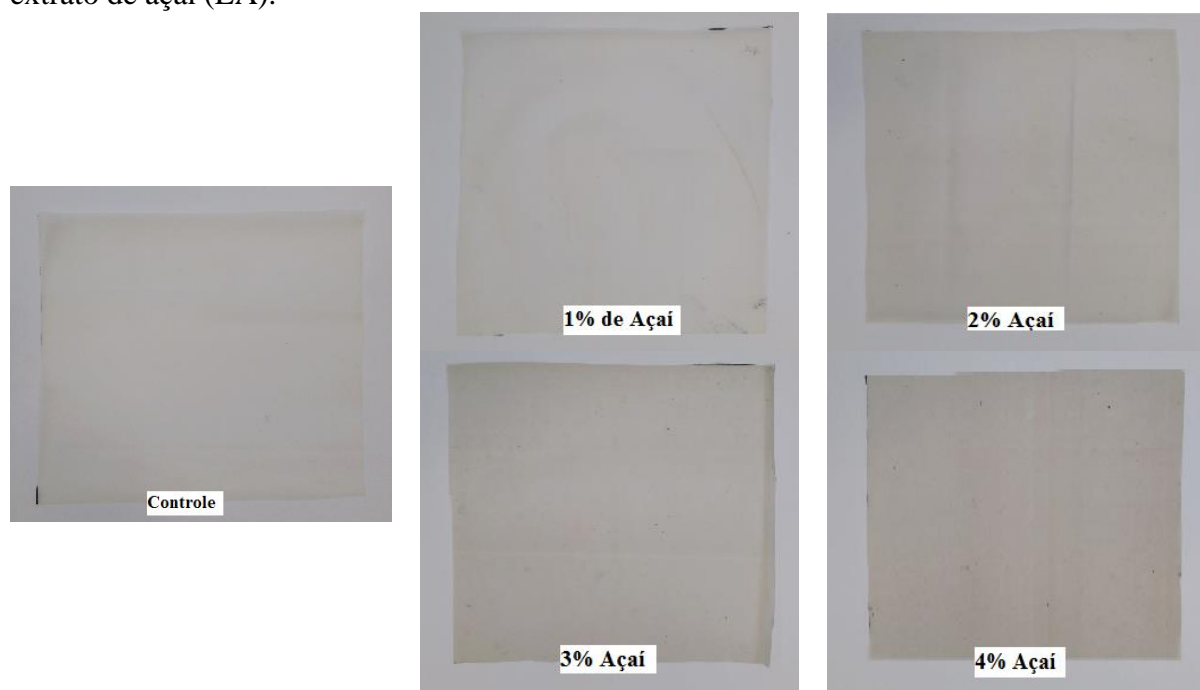
Os filmes elaborados neste estudo apresentaram processabilidade adequada durante o processo de extrusão termoplástica. Além disso, foi observado que a adição do extrato de açaí (EA), fez com que os filmes apresentassem coloração levemente acinzentada, sendo esta coloração mais intensa no filme composto ativo com maior adição do extrato, como pode ser observado na Figura 13. Esse fato ocorreu, provavelmente porque as antocianinas presentes no EA, podem apresentar diferentes colorações, dependendo do pH do meio (LEE et al., 2005). Além disso, a incorporação do EA na matriz polimérica dos filmes, visualmente, apresentou partículas insolúveis provavelmente decorrentes das fibras insolúveis oriundas do EA que não se solubilizaram.

Zetty-Arenas (2012) elaborou filmes à base de fécula de mandioca, argila esmectita sódica, glicerol, etanol e água, incorporados de 2 concentrações de antocianinas (0,05 e 0,10g/100g). A autora observou alteração da coloração dos filmes ocorrendo uma alteração da coloração vermelha para azul/cinza quando armazenados em duas temperaturas diferentes (4°C e 26°C).

Espitia et al., (2014a) desenvolveram filmes comestíveis à base de pectina de alto teor de metoxilação e açaí. Os autores relataram que os filmes apresentaram coloração com tons variando de vermelho-laranja. Espitia et al., (2014b) elaboraram filmes a base de pectina de alto teor de metoxilação, açaí, ácido cítrico, ácido ascórbico, óleo essencial de tomilho e polifenóis da casca de maçã. Os autores observaram que os filmes apresentavam uma coloração vermelha resultante das antocianinas presentes naturalmente no açaí. A adição de polifenóis da casca de maçã causou um aumento na coloração vermelha quando comparado com o controle. Já a adição de óleo essencial de tomilho em conjunto com os polifenóis provocou um amarelamento dos filmes. As diferenças de coloração observada entre o presente estudo, e daqueles relatados em literatura, nos quais utilizaram açaí em suas

formulações é atribuída a diferença de constituição da matriz polimérica, assim como, da concentração utilizada.

Figura 13- Filmes elaborados com PBAT, amido de mandioca, glicerol com 1, 2, 3 e 4 % de extrato de açaí (EA).



Fonte: O autor.

5.3.1 Espessura e Permeabilidade a Vapor de Água (PVA)

A Tabela 5 apresenta os valores médios e os desvios padrões de espessura e PVA, de acordo com a quantidade de EA utilizada na elaboração dos filmes ativos.

Tabela 5- Espessura e permeabilidade a vapor de água (PVA) dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).

Formulações*	Espessura (mm)**		PVA (g.mm/m ² .d.kPa)**	
	0	120	0	120
FC0	0,124±0,005 ^{cA}	0,116±0,021 ^{bcA}	9,99±0,23 ^{abA}	8,71±0,81 ^{aA}
FA1	0,123±0,003 ^{cA}	0,106±0,014 ^{cB}	10,43±0,44 ^{aA}	7,69±0,88 ^{abB}
FA2	0,139±0,004 ^{aA}	0,128±0,012 ^{abB}	7,76±0,31 ^{cB}	8,67±0,37 ^{aA}
FA3	0,134±0,005 ^{bA}	0,126±0,009 ^{abB}	8,48±0,06 ^{cA}	9,02±0,62 ^{aA}
FA4	0,135±0,004 ^{abA}	0,135±0,016 ^{aA}	9,39±0,20 ^{bA}	9,06±0,55 ^{aA}

*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Os valores de espessura dos filmes ativos no dia 0, variaram de 0,123 mm a 0,139 mm, sendo menor para o filme com 1% de EA (FA1) e maior para o filme com 2% de EA

(FA2). A espessura do filme adicionado com menor quantidade de extrato variou significativamente ($p < 0,05$) com os filmes adicionados com 2, 3 e 4%, mas não variou em relação ao filme controle (sem adição de extrato).

Muller (2016) incorporou os extratos de chá verde, erva mate e alecrim em diferentes concentrações (0,5; 0,75 e 1,0%) em filmes com PBAT, amido de mandioca e amido de pinhão. A autora na caracterização dos filmes, obteve resultados abaixo dos obtidos neste estudo, variando a espessura de 0,066 a 0,092 mm, além disso, observou que a adição de extrato provocou uma redução na espessura dos filmes, quando comparada com o controle (sem extrato). Bastarrachea et al., (2010) elaboraram filmes de PBAT incorporados de nisina (1000, 3000 e 5000 UI/cm²). Os autores observaram que a adição de nisina afetou significativamente a espessura dos filmes, a qual variou de 47,9 µm (controle) a 61,8 µm (adicionado de 5000 UI/cm²).

Após 120 dias de armazenamento, os valores de espessura dos filmes variaram de 0,106 mm (FA1) a 0,135 mm (FA4). A formulação com adição de 1% de EA (FA1) e 4% de EA (FA4), se diferenciaram estatisticamente entre si e entre as demais formulações (FCO, FA2 e FA3). A diferença observada entre a FA1 e a FA4 pode ter ocorrido em virtude das diferentes concentrações de EA utilizadas na elaboração dos filmes.

Comparando as espessuras dos filmes elaborados, no dia 0 (sem o azeite de oliva extra virgem) e no dia 120 (após o contato com o azeite de oliva extra virgem), pôde-se constatar uma redução das mesmas durante o período de armazenamento para as formulações FA1, FA2 e FA3 apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$). Essa redução pode ter ocorrido em virtude do efeito plastificante provocado pelo contato do azeite de oliva extravirgem na matriz polimérica. A incorporação de plastificante em biopolímeros modifica a organização molecular tridimensional diminuindo as forças de atração intermoleculares e aumenta o volume livre do sistema. Consequentemente, a rede torna-se menos densa com o decréscimo das forças, melhorando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes (SOTHORNVI; KROCHTA, 2000; CUQ et. al., 1996). Alguns lipídios (acetoglicerídeos, ácidos graxos, monoglicerídeos, fosfolipídios) são usados para aumentar a flexibilidade dos filmes poliméricos. Eles são considerados plastificantes, por enfraquecerem as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes, influenciando, desta forma, as propriedades mecânicas dos filmes (CALLEGARIN et. al., 1997).

Brandelero, Grossman e Yamashita (2012) avaliaram a incorporação de substâncias hidrofóbicas (óleo de soja) em filmes elaborados por blenda de amido, PBAT, glicerol e surfactante (Tween 80). Os filmes elaborados com óleo de soja 0,5 (221 µm) e 1% (237 µm)

provocaram um aumento da espessura quando comparados ao controle elaborado apenas com amido/PBAT (200 μm). Os autores explicaram que a adição de óleo de soja e/ou tween podem levar a uma alteração da adesão interfacial resultando em alteração nas características dos filmes. Nobrega et al., (2012) avaliaram o efeito da incorporação de ácidos graxos insaturados nas propriedades de barreira e mecânica dos filmes biodegradáveis (amido/PBAT/glicerol). Os autores observaram que a adição de ácido esteárico (20 e 25%) provocou um aumento na espessura dos filmes quando comparado ao controle, porém o mesmo comportamento não ocorreu com a adição de ácido caproico e láurico.

A permeabilidade a vapor de água (PVA) no dia 0, variou 7,76 a 10,43 g.mm/m².d.kPa. Os menores valores foram obtidos do filme com 2 e 3% de EA, e maiores para o filme controle (FC0) e com 1% de EA (FA1). Foi observado que adição de 2 e 3% de EA diminuiu a PVA dos filmes, isso ocorreu provavelmente pela presença de compostos fenólicos no extrato, os quais provocaram uma maior interação com o amido/PBAT/glicerol promovendo a formação de uma matriz mais homogênea, a qual resultou na diminuição da PVA. A adição de 1% EA não foi suficiente para promover essa redução.

Muller (2016) observou que a adição de extrato de erva-mate provocou uma redução na PVA dos filmes de amido/PBAT. A autora justificou esse comportamento, pela presença de compostos fenólicos no extrato, os quais devido às estruturas de suas moléculas, podem ter influenciado a redução da PVA pela diminuição da espessura. Nobrega et al (2012) observaram que a adição dos ácidos caproico e láurico causaram uma diminuição dos valores de PVA. Os autores explicaram que os ácidos graxos de cadeia mais curta são facilmente incorporados na matriz dos filmes e com isso permite uma maior interação entre os outros componentes provocando uma redução. Adicionalmente, essa melhor incorporação impede a formação de regiões heterogêneas que são frágeis e que acarretariam em descontinuidade na matriz do filme.

Em 120 dias de armazenamento, os filmes de EA e controle, não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$). Esse comportamento pode ter ocorrido pela migração do azeite de oliva, o qual possui ácidos graxos de diversos tamanhos, na matriz polimérica. Os ácidos graxos podem ter ocupado os espaços presentes na matriz, provocando uma homogeneidade da PVA. Brandelero, Grossman e Yamashita (2012) observaram redução da PVA com a adição de 0,5 % de óleo de soja em filmes biodegradáveis de amido/PBAT sem adição de surfactante. Os autores relacionaram este resultado pela combinação da diminuição dos coeficientes de solubilidade e de difusão do vapor de água, indicando que a presença do

óleo reduziu os sítios de ligação para água e aumentou a compatibilidade entre o amido e o PBAT.

Os valores de PVA dos filmes entre o tempo 0 e 120 dias apresentou diferenças significativas ($p < 0,05$) nas formulações FC0, FA1 e FA2. Foi observado que houve um decréscimo na PVA para as formulações FC0 (9,99 para 8,71 g.mm/m².d.kPa) e FA1 (10,43 para 7,69 g.mm/m².d.kPa). Esse fato ocorreu possivelmente devido a incorporação de azeite de oliva extravirgem, na matriz dos filmes, visto que o azeite de oliva possui um caráter hidrofóbico o que acarretou a diminuição da PVA. Javidi et al., (2016) observaram redução da PVA de filmes de PLA de 0,059 para 0,045 g mm/m² h kPa ao incorporar óleo essencial de orégano (0,5 e 1%) e atribuíram essa diminuição à natureza hidrofóbica do óleo essencial.

Outra possibilidade para a redução da PVA foi a redução da espessura, de foi de 0,123 mm (tempo 0) para 0,106 mm (tempo 120). Delgado et al., (2018) realizaram um estudo sobre as propriedades de hidratação e transferência de água através de filmes biodegradáveis, assim como, visaram compreender como a espessura e a adição do plastificante afetam tais propriedades. Os autores evidenciaram que o plastificante (glicerol) provoca aumento na PVA em virtude do aumento na solubilidade, enquanto o efeito da espessura no aumento da PVA é dominado pela difusão. Banker (1966) explica que o efeito da espessura na PVA é devido ao inchaço da matriz macromolecular, a qual pode ocorrer em virtude da sorção de água durante a transferência de água. Esse inchaço ocorre no lado do filme em contato com a atmosfera de umidade maior e afeta apenas uma parte fina do filme. A proporção de tal inchamento poderia, portanto, ser menor à medida que o filme se tornasse mais espesso. Portanto, em filmes mais finos, onde a proporção de inchaço se torna notável, o movimento da água pode ser retardado, diminuindo a difusão e a permeabilidade. A base deste comportamento é a forte interação entre os permeantes e filmes matriciais.

Verificou-se que após 120 dias de armazenamento, a FA2 teve um aumento da PVA de 7,76 para 8,67 g.mm/m².d.kPa, possivelmente devido a matriz da embalagem permanecer em contato com o produto armazenado, ocorrendo interação do PBAT, AM, GLI, EA e o azeite de oliva. Gontard et al. (1994) observaram que as moléculas de substâncias hidrofóbicas que possuem dimensão esférica substancialmente grande, quando utilizadas em formulações de filmes compostos, se esses componentes não forem capazes de se associar com a cadeia de polimérica, podem provocar quebra na estrutura da matriz resultando em uma perda global das propriedades de barreira à água. Porém se a substância hidrofóbica for capaz de se ligar de maneira adequada à matriz, o transporte de água é resistente.

Os valores de PVA encontrados nesse trabalho foram maiores que os encontrados por Shankar e Rhim (2016) em filmes a base de PBAT, com adição de nano partículas de prata e tocoferol. Os autores obtiveram resultados variando de 4,62 a 5,61 g.mm/m².d.kPa. Os valores encontrados nesse trabalho estão na faixa dos obtidos por Fidelis et al., (2015) que elaboraram filmes biodegradáveis compostos de amido termoplástico, PBAT e antioxidantes (tocoferol e extrato de casca de abacate) pelo processo de extrusão. O autor supracitado obteve valores de PVA variando de 3,21 a 14,51 g.mm/m².d.kPa e constatou que os filmes com tocoferol e extrato de casca de abacate apresentaram menor valor de PVA comparada ao controle. Logo, ele constatou que adições de compostos antioxidantes diminuem o valor de PVA de filmes que apresentam amido em sua composição.

5.3.2 Resistência a tração (RT), porcentagem de alongação (ELO) e módulo elástico

Os valores de resistência à tração, porcentagem de alongação e módulo elástico dos filmes elaborados no tempo 0 e após 120 dias em contato com o azeite de oliva, encontram-se na Tabela 6.

A resistência à tração (RT) no tempo 0, dos filmes compostos elaborados variou de 3,89 a 4,40 MPa. Não foi observada diferença significativa ($p > 0,05$) entre os filmes elaborados com a adição do extrato de açaí, em nenhuma das concentrações estudadas. Foi observado que com a adição do EA nos filmes, houve um aumento da RT em relação ao filme controle, independente da concentração de EA. Isso ocorreu provavelmente devido o aumento da concentração de sólidos na matriz do filme, os quais promoveram uma melhor interação entre os polifenóis e os demais constituintes.

Adilah et al., (2018) estudaram a incorporação de extrato de cascas de manga (1 a 5%) em filmes de gelatina e seu efeito nas propriedades físicas, barreira, propriedades mecânicas e antioxidantes para embalagens de alimentos ativos. Os autores observaram que a adição de 3 a 5% de extrato de casca de manga aumentaram a resistência a tração. Os autores explicaram que a adição do extrato foi capaz de fortalecer a matriz do filme por ligações de hidrogênio e interações hidrofóbicas da molécula de gelatina com os polifenóis presentes no extrato. Desta forma, os autores relataram que quanto maior a concentração de compostos ativos adicionados, mais forte será a ligação de hidrogênio entre a proteína-polifenol. Hoque, Benjakul e Prodpran (2011) estudaram o efeito da incorporação de 1% de extrato etanólico de canela, cravo e anis estrelado em filmes de gelatina. Os autores observaram que as

propriedades mecânicas aumentaram devido às interações das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos polifenóis com as moléculas receptoras de hidrogênio na gelatina.

No tempo 120 dias, os valores de RT dos filmes variaram de 6,46 a 7,58 MPa, sendo menor para o filme com 4% de EA e maior para o filme com 1% de EA. As formulações FA1, FA2 e FA3 não apresentaram diferenças significativas entre si, mas apresentaram em relação a FA4. Da mesma forma como ocorreu para PVA, os ácidos graxos presentes no azeite de oliva podem ter interagido com os demais componentes (PBAT/amido/glicerol) provocando essa alteração entre os filmes ativos, a qual não foi observada no tempo 0.

Cardoso et al (2017) estudaram o desenvolvimento de filmes ativos a base de PBAT adicionado de óleo essencial de orégano e sua aplicação no armazenamento de filé de peixe. Os autores observaram um aumento na resistência a tração com o uso de 2,5 e 5,0 g de óleo essencial de orégano e uma redução com o uso de maiores concentrações (7,5 e 10,0g). Os autores explicaram que ao utilizar altas concentrações de óleo essencial de orégano houve um enfraquecimento das interações intermoleculares, o que pode ter provocado uma redução da resistência a tração. Segundo Kokoszka et al., (2010), os plastificantes interagem com a matriz polimérica provocando um aumento da mobilidade em virtude do enfraquecimento das interações, e isso leva a uma redução da rigidez e aumento da extensibilidade dos filmes.

Segundo Gaudin et al., (1999, 2000) relataram que os plastificantes influenciam em várias propriedades funcionais dos filmes, não só as propriedades mecânicas. Os autores relatam que dependendo da concentração em que são empregados, os mesmos podem promover um efeito antiplastificante, o qual ao invés de aumentar a flexibilidade podem causar efeito contrário. O plastificante em pequenas concentrações pode interagir com a matriz polimérica, mas não o suficiente para aumentar a mobilidade molecular, mas sim aumenta o grau de interação e rigidez desta matriz. Normalmente este efeito ocorre quando são empregadas concentrações abaixo de 20g/100g de amido (LOURDIN et al., 1997).

Na tabela 6, foi observado que do tempo 0 para o tempo 120 dias, houve um aumento da RT em todas as formulações. Este fato ocorreu, possivelmente devido ao aumento das interações das cadeias intermoleculares e intramoleculares da matriz, pela incorporação do EA e também pelo contato embalagem/produto que pode ter influenciado o aumento dessa propriedade.

Brandelero, Grossman e Yamashita (2012) observaram aumento na resistência a tração de filmes de amido e PBAT ao adicionar óleo de soja. Os autores sugeriram que óleo adicionado atuou como compatibilizante, ou seja, possibilitou maior adesão entre as cadeias poliméricas do amido e do PBAT, o que ocasionou maior adesão interfacial entre as frações

poliméricas. Segundo Ren et al (2009) compatibilizantes são substâncias capazes de aumentar a adesão entre as cadeias poliméricas e promover melhora nas propriedades dos filmes.

Tabela 6- Propriedades mecânicas (resistência a tração, alongação e modulo elástico) dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).

Filmes*	RT (MPa)**	
	0	120
FCO	3,89±0,29 ^{bB}	6,65±0,29 ^{bcA}
FA1	4,25±0,12 ^{aB}	7,58±0,40 ^{aA}
FA2	4,40±0,22 ^{aB}	7,30±0,28 ^{aA}
FA3	4,36±0,19 ^{aB}	7,03±0,42 ^{abA}
FA4	4,34±0,07 ^{aB}	6,46±0,23 ^{cA}
Filmes*	Elongação (%)**	
	0	120
FCO	88,69±15,72 ^{dA}	21,76±3,77 ^{bB}
FA1	206,35±14,47 ^{bcA}	26,93±2,22 ^{abB}
FA2	264,61±40,46 ^{aA}	26,00±2,73 ^{abB}
FA3	250,63±40,68 ^{abA}	28,73±3,62 ^{abB}
FA4	184,66±30,33 ^{cA}	14,01±4,91 ^{cB}
Filmes*	Modulo Elástico (MPa)**	
	0	120
FCO	23,76±0,90 ^{bB}	131,41±4,55 ^{bA}
FA1	24,91±1,86 ^{abB}	142,41±3,07 ^{aA}
FA2	28,02±3,16 ^{aB}	131,74±3,93 ^{bA}
FA3	27,72±1,36 ^{aB}	118,70±5,03 ^{cA}
FA4	27,03±0,92 ^{aB}	97,38±7,12 ^{dA}

*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p > 0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p > 0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Os valores da porcentagem de alongação dos filmes ativos no tempo 0, variaram de 88,69 a 264,61%, sendo o menor valor obtido da formulação controle (FC0) e o maior valor obtido da formulação com 2% de EA. Foi observado que com a adição do EA na matriz dos filmes ativos ocorreu um aumento dos valores de ELO, comparada com a FC0. No tempo 120 dias os valores de ELO (Tabela 6) variaram de 14,01% a 28,73%, sendo o menor valor oriundo da formulação com 4% de EA (FA4), e o maior valor obtido da formulação com 3% de EA (FA3). A formulação controle (FC0) não diferiu dos filmes ativos FA1, FA2 e FA3. Já a formulação FA4 obteve menor valor de ELO, comparada com as demais formulações. Os resultados observados nos filmes para o dia 0 e 120, provavelmente ocorreram pela interação dos componentes do extrato de açaí com o PBAT, amido e glicerol.

Li et al (2018) estudaram a influência de compostos fenólicos em filmes de gelatina. Os autores observaram que a resistência à tração do filme foi aumentada, enquanto o alongamento na quebra foi diminuído pela adição de 1% a 5% de compostos fenólicos. O mesmo comportamento não foi observado com a adição de 10%, o que levou a uma redução tanto da resistência a tração, quanto da porcentagem de alongação, quando comparados aos filmes com 5%. Os autores correlacionaram esses efeitos a interação entre as hidroxilas dos compostos fenólicos. Além disso, os autores consideraram os grupos hidrocarbonetos, como o anel benzeno, os quais não se relacionam com as interações intermoleculares, suprimiam a formação de ligações de hidrogênio, quando 10% desses compostos fenólicos eram adicionados aos filmes. Esses resultados mostraram que uma concentração adequada para melhoria das propriedades mecânicas depende do tipo de compostos fenólicos.

Adilah et al., (2018) observaram que a adição de extrato de manga provocou diminuição da alongação a quebra dos filmes em relação ao filme controle. Os autores justificaram esse resultado devido a presença de estruturas anelares pentacíclicas e hexacíclicas estáveis dos compostos de polifenol dentro da matriz de gelatina, as quais impedem que as moléculas de ligação girem livremente, reduzindo a alongação.

Zehetmeyer et al., (2016) estudaram a influência do processamento por fusão em filmes biodegradáveis de nisina-PBAT destinados a aplicações em embalagens de alimentos. Os autores relataram que a adição de substâncias antimicrobianas aos polímeros pode provocar modificações de desempenho nas propriedades mecânicas em virtude da fraca dispersão de partículas maiores, como as de nisina, as quais podem causar ruptura prematura do filme. Park et al., (2000) observaram uma má interação entre PBAT e amido. Os autores afirmam que a mobilidade molecular do PBAT pode ser restringida pelos grãos de amido, e isso, poderia levar à diminuição da resistência mecânica.

Analisando os dados do tempo 0 e após 120 dias de armazenamento (Tabela 6), foi observada uma redução significativa ($p < 0,05$) na porcentagem de alongação em todas as formulações. Os valores de ELO diminuíram em todas as formulações estudadas, mostrando que o contato dos filmes com o azeite de oliva promoveu alterações as quais provocaram este efeito. A adição de extrato de açaí pode ter formado buracos e poros nos filmes poliméricos, e desta forma, o azeite de oliva ao entrar em contato com o filme encontrou locais para se acomodar promovendo alterações nas propriedades mecânicas. Durante os 120 dias de armazenamento, o azeite de oliva pode ter penetrado na matriz do filme e desta forma atuou como compatibilizantes possibilitando maior adesão entre as cadeias poliméricas, as quais diminuíram sua porcentagem de alongação por maior adesão interfacial. Outras duas

possíveis causas da redução da porcentagem de alongação após 120 dias são o efeito antiplastificante também observado na resistência a tração, como também o próprio envelhecimento do filme.

Andrade-Molina et al., (2013) também avaliaram a vida de prateleira de embalagens ativas biodegradáveis para massa alimentícia fresca e constatou que o ácido sórbico adicionado na matriz da embalagem como conservante, pode ter atuado como um plastificante e no decorrer do período de armazenamento, pode ter migrado para o alimento, reduzindo os valores de alongação das amostras. Além disso, o autor cita que envelhecimento dos filmes também pode ser um fator que pode ter contribuído para reduzir os valores de porcentagem de alongação.

Segundo Pinto e Monteiro (2005) o módulo de elasticidade está relacionado com a rigidez do filme, assim, quanto menor o valor do módulo de elasticidade, menos rígido é o filme e vice-versa. Desta forma, aos valores do módulo elástico variaram de 23,76 a 28,02 MPa no tempo 0 dias. Foi observado que a formulação controle (FC0) se diferiu significativamente dos filmes adicionados de 2, 3 e 4% de EA, demonstrando que com a adição de EA acima de 2% resultou em filmes mais rígidos. O efeito da adição de compostos fenólicos a matriz de filmes poliméricos já foi bastante discutida. Zehetmeyer et al., (2017) elaboraram filmes de poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) incorporados a diferentes níveis do peptídeo antimicrobiano nisina. Os autores observaram que a adição de nisina provocou uma redução no módulo de elasticidade (módulo de Young) de 7,67 MPa (sem nisina) para 5,65 MPa (50 mg/g nisina), indicando uma diminuição na rigidez dos filmes. Os autores atribuíram esse resultado à presença de agregados e fraca dispersão de partículas de nisina maiores, o que pode causar ruptura prematura das nanofibras. Talón et al., (2017) analisaram a atividade antioxidante de diferentes matrizes poliméricas (quitosana, amido, quitosana-amido) adicionadas ou não de agente reticulante (ácido tânico) e incorporando um extrato de tomilho rico em polifenóis. Os autores observaram que quando foi adicionado o extrato de tomilho aos filmes à base de quitosana, os mesmos estabeleceram interações com as cadeias de quitosana que promoveu redução do módulo elástico.

Após 120 dias de armazenamento os valores do módulo elástico variaram de 97,38 (FA4) a 142,41 MPa (FA1). Após 120 foi possível observar que o aumento da concentração de EA promoveu uma redução significativa ($p < 0,05$) no módulo de elasticidade, fato este não observado no dia 0, no qual não houve diferença em relação a concentração de extrato utilizado. Essa diferença de comportamento observada provavelmente ocorreu pela interação

do azeite de oliva com a embalagem, a qual resultou em um aumento do módulo de elasticidade do dia 0 para o dia 120.

Ojagh et al. (2010) verificaram que a adição de óleo essencial de canela em filmes de quitosana aumentou significativamente a tensão na ruptura e o módulo de elasticidade dos filmes e, de acordo com estes autores, a forte interação entre polímero e lipídios produziu um efeito reticulante, que diminuiu o volume livre e a mobilidade molecular do polímero. Outra razão do aumento do módulo de elasticidade após 120 dias pode ser explicado, devido ao processo de recristalização ou a retrogradação do amido, onde ocorre a perda de umidade da matriz, deixando os filmes mais rígidos. Os resultados obtidos estão em boa concordância com os relatos por Muller (2016) e Andrade-Molina (2012) sobre a diminuição do módulo elástico após período de armazenamento. De modo geral, os valores de RT e o módulo elástico aumentaram, enquanto que os valores de ELO diminuíram após 120 dias de armazenamento a 25°C. Assim, os filmes elaborados se tornaram mais frágeis e rígidos, devido a interação do produto armazenado e embalagem.

Alterações nas propriedades mecânicas afetadas por compostos fenólicos, assim como por óleos essenciais já foram observados para filmes poliméricos por diversos autores. Du et al (2011) estudaram as propriedades físicas de filmes comestíveis formulados com polifenóis da casca de maçã. Os autores observaram um aumento do módulo elástico em filmes com concentrações de polifenóis de 4,5 a 6% e atribuíram esse resultado ao reforço oriundo entre as interações da matriz polimérica e os compostos fenólicos, os quais alteraram a estrutura do filme. Espitta et al (2014a) desenvolveram filmes comestíveis à base de pectina de alto teor de metoxilação e açai, os quais foram incorporados com polifenóis da casca de maçã e óleo essencial de tomilho. Os autores observaram através da superfície de resposta que o valor máximo do módulo de elasticidade foi alcançado quando a concentração da casca da maçã (polifenóis) foi mais alto e o óleo essencial de tomilho foi igual a zero. Desta forma, o óleo essencial de tomilho apresentou um efeito antagônico em relação a rigidez do filme a base de pectina-açai.

Ahmed, Mulla e Arfat (2016) estudaram as propriedades dos filmes elaborados com ácido polilático (PLA), polietilenoglicol (PEG) e óleo de canela. Os autores observaram redução na resistência tração e aumento da elongação com o aumento da concentração do óleo de canela. Esse resultado indica que o óleo de canela age como um plastificante, o qual aumenta a mobilidade da cadeia polimérica e reduzir significativamente a propriedade mecânica. Os autores argumentaram que a adição de lipídios/óleo de canela nos filmes à base de polímeros pode dificultar a interação cadeia de polímero-polímero e

promover flexibilidade, pelo deslizamento de fase induzido por o aditivo de baixo peso molecular incorporado na matriz polimérica. Riaz et al (2018) estudaram o efeito da incorporação de polifenóis presentes na casca de maçã em filmes de quitosana. Os autores observaram que a adição de 0,25 a 1% de polifenóis diminuiu a resistência a tração de 27,13 para 16,48 MPa e a porcentagem de alongação de 28 para 13,33%. Os autores explicaram que incorporação de polifenóis no filme de quitosana pode interromper a formação da estrutura cristalina ordenada na matriz e com isso enfraquecer as ligações de hidrogênio intermolecular, dificultando as interações cadeia polimérica-polímero e fornecendo os domínios flexíveis dentro dos filmes, e assim resultando em as propriedades mecânicas diminuídas.

5.3.4 Solubilidade em água, solubilidade em óleo e atividade de água

Os resultados da análise de solubilidade em água, solubilidade em óleo e atividade de água dos filmes elaborados, encontram-se na Tabela 7. As médias dos valores de solubilidade em água no tempo 0, variaram de 2,02 a 11,04%. Na tabela 7, se pode observar que todas as formulações com a incorporação de EA (FA1, FA2, FA3 e FA4), apresentaram solubilidade superior à do controle (2,06%).

A solubilidade da água está relacionada ao conteúdo de grupos hidroxila livres na matriz polimérica, que permitem o estabelecimento de interações de hidrogênio entre o filme e a água (MCHUGH; KROCHTA, 1994). Desta forma, esse resultado se deve, provavelmente ao fato de que foi utilizado EA solúvel, que contem em sua composição um alto teor de carboidratos (73,78%), assim como, compostos fenólicos, os quais possuem em sua constituição grupos OH, os quais afetaram significativamente a matriz do filme. Além disso, o filme é composto de amido, que é altamente hidrofílico. Assim, com a presença dos componentes naturais do extrato da fruta e do amido, a hidrofiliabilidade dos filmes deve ter aumentado (VEIGA-SANTOS; DITCHFIELD; TADINI, 2011), acarretando em um aumento nos valores de solubilidade em água.

Stoll et al (2016) utilizaram o bagaço de uva como fonte de antocianinas para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis com atividade antioxidante. Os autores encapsularam as antocianinas com maltodextrina, goma arábica e sua combinação. Foi observada maior atividade antioxidante nos filmes onde foi incorporado microcápsulas de goma arábica, pois quantidades mais elevadas de antocianinas foram liberadas na água, quando esses materiais foram usados como materiais de parede, promovendo uma maior

atividade antioxidante das cápsulas no ambiente aquoso em virtude de sua solubilidade. Gómez-Estaca et al., (2009) observaram que a adição de extrato de orégano e alecrim em filmes de gelatina promoveram um aumento na solubilidade em água. Os autores justificaram esse aumento pela clivagem ou degradação de cadeias α da gelatina, como também induzida pela presença dos compostos fenólicos. As diferenças na solubilidade em água observadas entre os extratos utilizados podem ser devido as diferenças qualitativas na composição polifenólicos em cada um deles. Kim et al. (2006) também relataram aumento da solubilidade do filme na adição de extrato de chá verde a filmes de proteína de soja e concluíram que foi causada por uma má interação entre os componentes na matriz.

Tabela 7– Solubilidade em água, solubilidade em óleo e atividade de água, dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).

Formulações*	Solubilidade em água (%)**		Solubilidade em óleo (%)**		Atividade de água**	
	0	120	0	120	0	120
FCO	2,02±0,35 ^{bb}	6,16±0,45 ^{ca}	2,16±0,45 ^{ca}	1,84±0,24 ^{ba}	0,30±0,03 ^{ab}	0,51±0,01 ^{aA}
FA1	10,49±0,36 ^{aA}	9,42±0,99 ^{ba}	2,27±0,33 ^{cb}	6,00±0,56 ^{aA}	0,27±0,02 ^{ab}	0,56±0,07 ^{aA}
FA2	10,44±0,79 ^{ab}	13,00±0,48 ^{aA}	1,94±0,14 ^{cb}	7,01±0,75 ^{aA}	0,29±0,02 ^{ab}	0,54±0,04 ^{aA}
FA3	11,00±0,43 ^{aA}	9,31±0,58 ^{bb}	4,40±0,38 ^{bb}	6,31±0,75 ^{aA}	0,31±0,01 ^{ab}	0,54±0,03 ^{aA}
FA4	11,04±0,44 ^{aA}	10,45±0,73 ^{ba}	8,02±0,16 ^{aA}	6,70±0,28 ^{ab}	0,31±0,02 ^{ab}	0,52±0,01 ^{aA}

*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Os valores de solubilidade em água após 120 dias em contato com o produto armazenado (azeite de oliva extravirgem), variaram de 6,16 (FC0) a 13,00% (FA2). Nota-se que após contato com o produto, o filme controle aumentou a solubilidade em água, de 2,02% para 6,16%, apresentando diferenças significativas ($p<0,05$) entre os tempos de armazenamento (0 e 120 dias). O mesmo ocorreu no filme com 2% de EA, onde essa formulação apresentou um acréscimo no valor de solubilidade, de 10,44% para 13,00%. Já a formulação com 3% de EA (FA3), apresentou um decréscimo no valor de solubilidade em água, de 11,00% para 9,31%, se diferenciando estatisticamente entre os dias de armazenamento. O azeite de oliva interagiu com a matriz polimérica durante os 120 dias de armazenamento, o que levou a alteração na matriz provocando um aumento na solubilidade do filme controle. Da mesma forma, isso ocorreu com os filmes com 2% de EA, demonstrando um limite, ou seja, acima de 3% de EA na matriz a interação com o azeite é reduzida e consequentemente a solubilidade em água reduzida. Outro ponto que pode ser considerado é

que acima da concentração de 3% de EA o efeito antiplastificante do extrato é mais intenso o que promoveu essa redução. Segundo Gontard et al (1994) a partir de uma determinada concentração de componente lipídico pode ocorrer uma desestabilização parcial da estrutura polimérica e consequência um aumento da solubilidade em água

Ojagh et al. (2010) verificaram que a incorporação de óleo essencial de canela em filmes de quitosana no nível de 1,5 e 2% (v/v) levou a 41 e 55% de redução na solubilidade em água, respectivamente. Os autores explicaram que a adição do óleo promoveu ligações cruzadas na matriz de quitosana, o que reduziu a solubilidade.

O aumento da solubilidade observado para os filmes ativos na concentração de 2% não inviabiliza sua aplicação, pois segundo Gómez-Estaca et al., (2010), apesar da solubilidade influenciar na resistência dos filmes especialmente em ambientes úmidos, por outro lado, pode determinar a liberação de antioxidantes e antimicrobianos presentes no filme quando colocados sobre a superfície do alimento. Balan et al., (2016) ao produzir filmes biodegradáveis por extrusão de poli (butileno adipado co-tereftalato) (PBAT), amido de mandioca, glicerol, butil hidroxitolueno (BHT) e/ou óleo essencial de orégano, como embalagem de queijo muçarela obteve solubilidade variando de 28,98% a 31,02%, acima dos encontrados neste trabalho.

O estudo da solubilidade em óleo é importante, pois avalia a integridade da embalagem para produtos oleosos. Hu, Chen e Gao (2009) elaboraram filmes de amido batata oxidado (OPS) com glicerol em diferentes concentrações e avaliaram sua aplicação como embalagem, sendo que uma das análises foi a capacidade de não permear óleo. Os autores comentaram que os filmes desenvolvidos não devem sofrer permeação ao óleo, pois desta forma, o óleo poderia exsudar através da embalagem inviabilizando sua utilização em produtos oleosos. Os resultados demonstraram que o óleo de soja não foi permeado através dos filmes de amido com diferentes teores de glicerol, pois possuem muitos grupos hidroxila e grupos carboxila, os quais podem evitar a adsorção de moléculas de óleo na superfície do filme. Chen e Liu (2016) elaboraram filmes de celulose adicionado de β -ciclodextrina (β -CD) e óleo essencial de mostarda (MO). Em um dos testes realizados no trabalho os pesquisadores avaliaram a sensibilidade do filme ao óleo durante 30 dias. Os autores observaram propriedade anti-óleo, ou seja, não sensibilidade de todos os filmes elaborados para o contato com o óleo de soja.

Na tabela 7, estão apresentados os valores de solubilidade em óleo dos filmes ativos no tempo 0 dias. Nota-se que os resultados obtidos variaram de 1,94 a 8,02%, sendo o menor valor obtido da formulação com 2% de EA, que não se diferenciou estatisticamente ($p > 0,05$)

da FA1 e FC0, e o maior valor foi obtido da formulação com 4% de EA (FA4), apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) com as demais formulações. Foi observado que a adição de 3 e 4% de EA aumentou significativamente a solubilidade em óleo dos filmes, comparada com as demais formulações (FC0, FA1 e FA2). Inicialmente (tempo 0) as matrizes dos filmes foram obtidas através do processo de extrusão e era constituída de PBAT, amido, glicerol e EA em diversas concentrações. A inserção de EA na matriz provavelmente formou lacunas, as quais em contato com o óleo por 24 horas provocou liberação de constituintes que resultaram no aumento da solubilidade.

Após 120 dias de armazenamento os resultados da solubilidade em óleo dos filmes elaborados variaram de 1,84 a 7,01%. Na tabela 7, se pode observar que a formulação controle se diferiu significativamente de todas as outras formulações (FA1, FA2, FA3 e FA4) em que o EA estava presente. Foi observado que após o período de contato com o produto, os filmes com EA (FA1, FA2, FA3 e FA4) apresentaram o mesmo valor de solubilidade em óleo.

Comparando o tempo 0 dias com o tempo 120 dias (tabela 7), nota-se que nas formulações com 1, 2 e 3% de EA, ocorreu o aumento dos valores de solubilidade em óleo de 2,27, 1,94 e 4,40% para 6,00, 7,01 e 6,31%, respectivamente. Já para a formulação com 4% de EA (FA4), houve um decréscimo no valor de solubilidade em óleo de 8,02 para 6,70%, apresentando diferença estatística ($p < 0,05$). O aumento da solubilidade em óleo após 120 dias ocorreu provavelmente pela interação do azeite de oliva que estava inserido a matriz polimérica, pelo contato do mesmo com os constituintes do filme durante o armazenamento. A migração do azeite de oliva para a matriz do filme, após esse período pode ser comprovada pelo efeito observado nas demais propriedades.

A diferença observada entre os filmes elaborados no presente estudo e os desenvolvidos por Hu, Chen e Gao (2009) e Chen e Liu (2016) se deu pelo uso de diferentes constituintes, assim como, da forma de obtenção dos filmes e metodologia utilizada para determinar a sensibilidade da embalagem ao óleo.

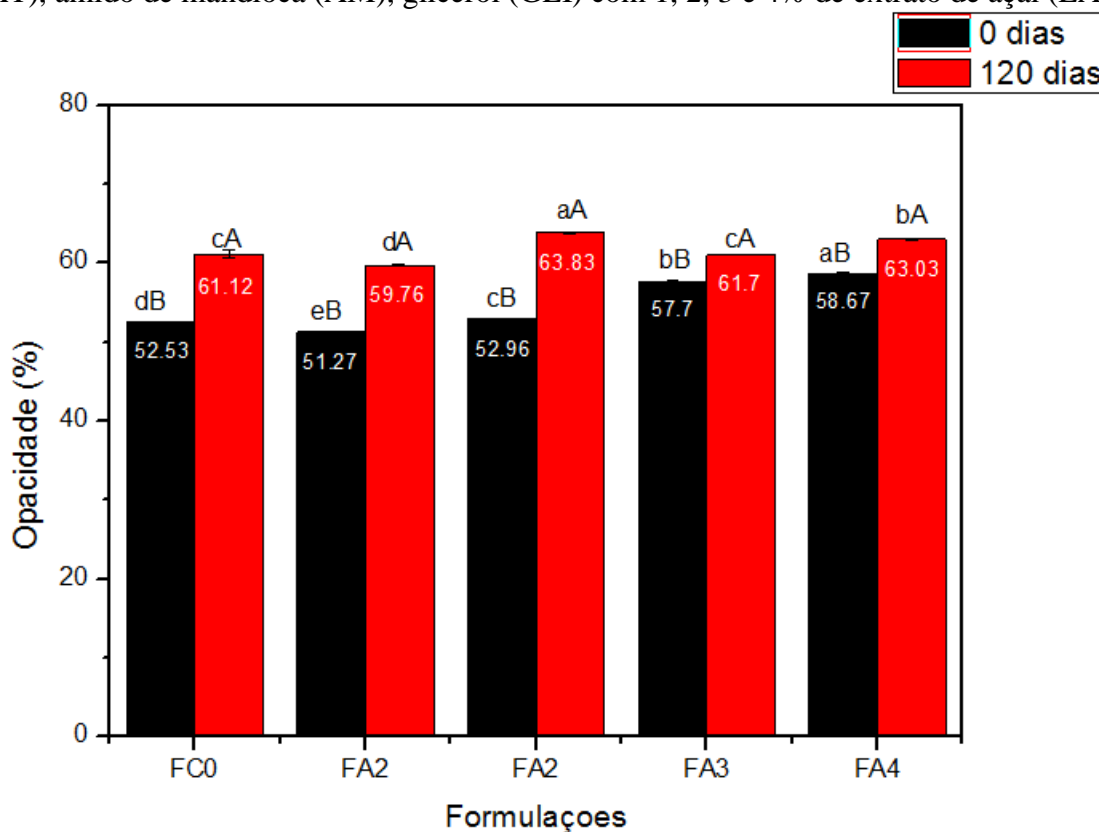
Os resultados obtidos para atividade de água dos filmes, estão dispostos na tabela 7. No tempo 0 dias, os valores variaram de 0,27 a 0,31, não apresentando diferenças significativas ($p > 0,05$) entre as formulações. Após 120 dias de armazenamento dos filmes, os valores de A_w variaram de 0,51 a 0,56 e também não apresentaram diferença entre os filmes. Ao comparar o tempo 0, com o tempo 120 dias, nota-se que todas as formulações tiveram um acréscimo no valor de A_w , apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$). Isso ocorreu

provavelmente devido a interação embalagem com o produto, visto que a a_w do azeite de oliva e em torno de 0,65.

5.3.3 Opacidade

Na Figura 14 estão os resultados obtidos da opacidade dos filmes ativos. Pode-se observar que a porcentagem de opacidade no tempo 0, variou de 51,27 a 58,6. Foi observado que com a adição de EA, ocorreu um ligeiro aumento no valor de opacidade, sendo esse efeito estatisticamente significativo em todas as formulações.

Figura 14- Opacidade dos filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca (AM), glicerol (GLI) com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí (EA).



Legenda: FCO= filme controle; FA1= filme com 1% de extrato de açaí; FA2= filme com 2% de extrato de açaí; FA3= filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4=filme com 4,0% de extrato de açaí. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Fonte: O autor.

Zanela et al., (2015) produziram filmes biodegradáveis por extrusão com diferentes proporções de fécula de mandioca, poli(vinil álcool e glicerol. Os autores observaram que a opacidade dos materiais variou de 31 a 56% e aumentou com a concentração de amido.

Castillo et al., (2013) também relataram que a opacidade do filme aumentou significativamente com o aumento da concentração de amido de milho nas formulações termoplásticas e reduziu a transmissão de luz dos filmes

No tempo 120 dias, os filmes apresentaram valores de opacidade variando de 61,07 a 63,83%. Foi observado na Figura 14, que após os 120 dias de armazenamento do azeite de oliva extra virgem ocorreu o aumento dos valores de opacidade. Este aumento provavelmente ocorreu em função da retrogradação do amido e/ou a incorporação do azeite nos espaços vazios da matriz. Efeito semelhante foi obtido por Andrade-Molina et al., (2013) ao elaborar filme biodegradável por extrusão soprada usando amido termoplástico, PBAT e sorbato de potássio como agente antimicrobiano. O autor supracitado cita que com a medida que o filme envelhece, as moléculas de amido podem se agregar novamente resultando em uma estrutura mais compacta (recristalização), que dificulta a passagem da luz e faz com que os filmes se tornem mais opacos. Além disso, outra possibilidade seria que o agente antimicrobiano, atuou como compatibilizador entre cadeias de amido ou amido e cadeias de PBAT, o que ocorreu provavelmente nesta pesquisa com a utilização do EA. Pereda, Amica e Marcovich (2012) estudaram as propriedades de filmes de quitosana adicionados de azeite de oliva em diferentes concentrações e observaram que os filmes compostos com azeite de oliva se apresentaram mais opacos que o filme controle (sem azeite). Os autores justificaram que as gotículas de óleo se dispersaram na matriz do filme afetando a transparência impedindo a transmissão de luz através do filme.

5.3.4 Cor

Os parâmetros colorimétricos dos filmes estão na tabela 8. Os valores para o parâmetro L, no tempo 0 dias, variaram de 59,03 a 70,78, sendo o menor valor de luminosidade apresentada pelo filme com 4% de EA (FA4) e o menor valor, obtido da formulação controle (FC0), apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as formulações. Foi observado que o filme considerado mais claro, foi da formulação sem adição de EA (filme controle), apresentando alta luminosidade com tendência ao branco.

A tabela 8, também mostra os resultados obtidos do parâmetro L, após 120 dias em contato com o produto (azeite de oliva). Os valores do parâmetro L variaram de 49,81 a 52,12 apresentando diferença estatística ($p < 0,05$) em todas as formulações estudadas. Analisando o efeito do armazenamento pode-se observar que ocorreu um decréscimo nos valores do parâmetro L para todos os filmes. Logo, esses valores mostram que os filmes apresentaram

baixa luminosidade com tendência a coloração escuro (após o contato com o produto), possivelmente porque ocorreu interação da embalagem com o azeite de oliva extravirgem, acarretando na mudança de coloração dos filmes. Outro fator que possivelmente ocorreu, foi a degradação das antocianinas na matriz dos filmes, deixando conseqüentemente o filme mais escuro. Skrede et al., (1992) cita que produtos contendo antocianinas, durante o processamento e estocagem, são susceptíveis à deterioração na cor, devido a efeitos combinados da formação de pigmentos escuros e a degradação da antocianina.

Tabela 8- Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*) e diferença de cor (ΔE) de filmes com diferentes concentrações de Extrato de Açai (EA).

Formulações*	Tempo de armazenamento (dias)	
	0	120
	Intensidade de Luz (L^*)**	
FCO	70,78±0,03 ^{aA}	51,95±0,03 ^{Bb}
FA1	69,31±0,01 ^{bA}	52,12±0,02 ^{Ab}
FA2	65,78±0,03 ^{cA}	50,32±0,01 ^{dB}
FA3	63,01±0,03 ^{dA}	50,84±0,02 ^{Cb}
FA4	59,03±0,01 ^{eA}	49,81±0,01 ^{eB}
	Intensidade de vermelho (a^*)**	
FCO	0,89±0,00 ^{eA}	-0,91±0,01 ^{dB}
FA1	1,47±0,01 ^{dA}	-0,64±0,01 ^{bB}
FA2	1,96±0,02 ^{cA}	-0,82±0,01 ^{cB}
FA3	2,06±0,01 ^{bA}	-0,67±0,03 ^{bB}
FA4	3,86±0,02 ^{aA}	-0,58±0,03 ^{aB}
	Intensidade de amarelo (b^*)**	
FCO	-0,44±0,01 ^{eB}	8,62±0,00 ^{bA}
FA1	1,53±0,01 ^{dB}	5,24±0,01 ^{eA}
FA2	3,66±0,01 ^{bB}	8,31±0,01 ^{cA}
FA3	3,27±0,01 ^{cB}	8,13±0,02 ^{dA}
FA4	3,93±0,01 ^{aB}	9,81±0,01 ^{aA}
	Diferença de cor (ΔE)**	
FCO	24,19±0,03 ^{eB}	42,72±0,03 ^{Da}
FA1	25,35±0,01 ^{dB}	42,34±0,02 ^{eA}
FA2	28,76±0,02 ^{cB}	44,30±0,01 ^{bA}
FA3	31,54±0,03 ^{bB}	43,78±0,01 ^{cA}
FA4	35,63±0,01 ^{aB}	44,97±0,01 ^{aA}

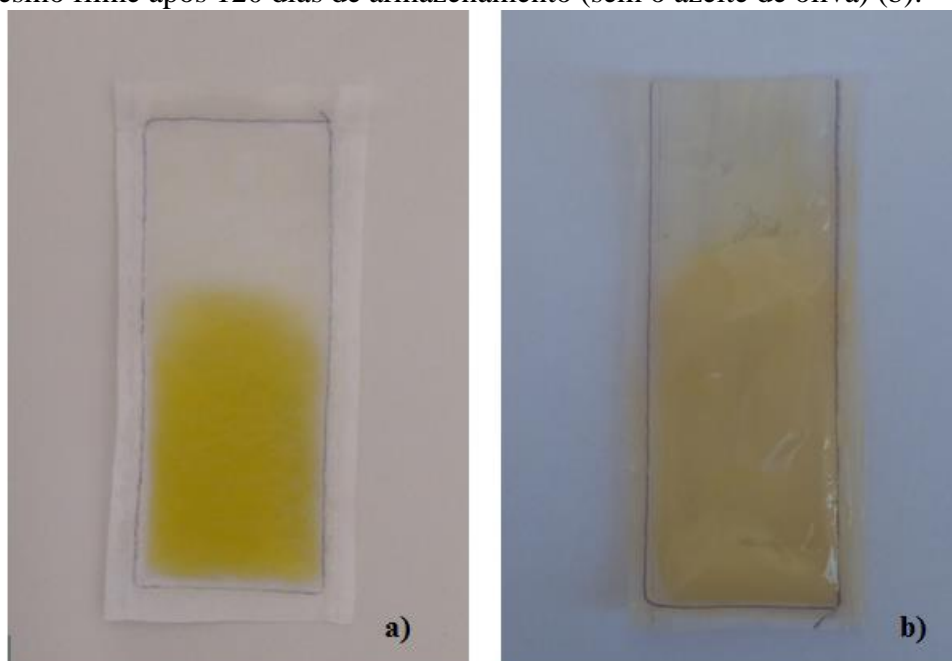
*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açai; FA2- filme com 2% de extrato de açai; FA3- filme com 3,0% de extrato de açai; FA4- filme com 4,0% de extrato de açai. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Para o croma a^* , os valores do tempo 0 dia (tabela 8), variaram de 0,89 a 3,86. Nota-se que os filmes com adição do EA (FA1, FA2, FA3 e FA4), tenderam para a coloração vermelha, devido a interação da cor do amido com a coloração do EA. Foi observado, o aumento dos valores do croma a^* , a cada aumento de concentração de EA utilizada (1, 2, 3 e

4%), sendo o maior valor apresentado na formulação, com 4% de EA (3,86). No tempo 120 dias, os valores do croma a^* variaram de -0,64 a -0,91, mostrando que a intensidade da coloração vermelha, ficou verde. Isso pode ter ocorrido devido à interação da embalagem com o azeite de oliva após 120 dias de armazenamento, como mostra a Figura 15-b.

Para o parâmetro de cor b^* , as respostas no tempo 0, variaram de -0,44 a 3,93, apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) entre as formulações. Nota-se que a formulação controle (FC0) obteve resultado negativo (-0,44), apresentando tendência para a coloração azul. Já as demais formulações apresentaram valores positivos, que tenderam para amarelo. Segundo Muller (2016), as colorações dos filmes tenderam para amarelo devido à coloração do amido utilizado para elaboração dos filmes com EA. Decorrido 120 dias de armazenamento os valores para o croma b^* variaram de 5,24 a 9,81, sendo o menor valor obtido da formulação com 1% de EA (FA1), e o menor para a formulação com 4% de EA (FA4). Foi observado que após 120 dias de armazenamento, todos os filmes em contato com o produto, tiveram um aumento do parâmetro b^* , se diferenciando estatisticamente. Isso ocorreu, provavelmente devido a um fator já mencionado que foi a interação da embalagem com o produto que após o período de armazenamento.

Figura 15- Filme controle (sem adição de EA) com o azeite de oliva extravirgem no tempo 0 (a) e o mesmo filme após 120 dias de armazenamento (sem o azeite de oliva) (b).



Fonte: O autor.

A diferença de cor (ΔE), que reflete a influência conjunta das variáveis L^* , a^* e b^* variaram significativamente de 24,19 a 35,63, no tempo 0 dia (tabela 15), sendo influenciada pela adição do EA ao filme. Após 120 dias de armazenamento, os filmes obtiveram a diferença de cor variando de 42,34 a 44,97. Os filmes com 2, 3 e 4% de adição de EA, apresentaram maior diferença de cor em relação ao filme controle (42,72). Assim de modo geral, a diferença de cor (ΔE) das amostras, aumentou ao longo do período de armazenamento (120 dias).

Os filmes desenvolvidos por Muller (2016) apresentaram medidas colorimétricas de L^* (80,97 a 91,64); a^* (-2,07 a -7,76); b^* (21,16 a 67,17) e ΔE (5,68 a 46,80), sendo estes valores dentro da faixa dos obtidos neste trabalho. O autor constatou que os filmes elaborados exibiram tons de cores que vão do verde ao amarelo, devido a adição de extratos de alecrim, erva mate, chá verde em diferentes concentrações. Já Shankar e Rhim (2016) em filmes a base de PBAT, com adição de nano partículas de prata e tocoferol, obtiveram valores para o parâmetro L^* (75,94 a 94,62); parâmetro a^* (-0,51 a 0,19); parâmetro b^* (3,53 a 45,01) e ΔE (0,72 a 45,03).

5.4 MONITORAMENTO DAS EMBALAGENS ATIVAS E DO AZEITE DE OLIVA DURANTE ARMAZENAMENTO

5.4.1 Atividade de água (a_w)

Na Tabela 9 estão apresentados os valores obtidos da atividade de água (a_w) do azeite de oliva extravirgem armazenado nos diferentes tratamentos, sendo avaliado nos tempos 0, 30, 60, 90 e 120 dias após o armazenamento.

Avaliando os valores de atividade de água apresentados pelo azeite de oliva extravirgem embalado nos filmes e na embalagem tradicional (PEBD) durante 120 dias de armazenamento, notou-se que no dia 0 (tabela 9), o valor de atividade de água apresentou um valor de 0,65. Foi observado que para os demais dias (30, 60, 90 e 120 dias) os valores de a_w entre os filmes (FC0, FA1, FA2, FA3, FA4 e PEBD) não se distinguiram significativamente ($p > 0,05$), mostrando que todos os filmes apresentaram o mesmo valor de a_w nos dias em que foi realizada tal leitura.

No entanto, ao avaliarmos os valores de a_w em relação ao tempo de estocagem nos dias de leitura (0, 30, 60, 90 e 120 dias) de cada filme (FC0, FA1, FA2, FA3, FA4 e PEBD), pôde-se observar diferenças significativas entre os filmes. Notou-se que os valores obtidos de

aw nas amostras no armazenamento no tempo 60 dias apresentaram uma redução dos valores de aw, variando de 0,43 a 0,49, diferenciando-se estatisticamente em relação ao tempo de armazenamento. Posteriormente, no tempo 90 e 120 dias, os valores aumentaram. Segundo Pereira et al., (2012) existe no sistema de estocagem de produtos, um equilíbrio do sistema, o qual envolve o material utilizado como embalagem, temperatura e a umidade relativa do ambiente que pode ter influenciado nos resultados de aw.

Tabela 9- Valores obtidos da atividade de água (aw) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.

Atividade de água	Tempo de armazenamento (dias)**				
	0	30	60	90	120
FCO*	0,65±0,02 ^{aA}	0,60±0,03 ^{aB}	0,44±0,01 ^{aC}	0,56±0,00 ^{aB}	0,56±0,01 ^{aB}
FA1*	0,65±0,02 ^{aA}	0,58±0,03 ^{aB}	0,43±0,02 ^{aC}	0,55±0,00 ^{aB}	0,56±0,01 ^{aB}
FA2*	0,65±0,02 ^{aA}	0,61±0,02 ^{aAB}	0,49±0,09 ^{aB}	0,56±0,01 ^{aAB}	0,58±0,04 ^{aAB}
FA3*	0,65±0,02 ^{aA}	0,60±0,01 ^{aAB}	0,46±0,06 ^{aC}	0,56±0,02 ^{aB}	0,56±0,02 ^{aB}
FA4*	0,65±0,02 ^{aA}	0,60±0,01 ^{aAB}	0,45±0,03 ^{aC}	0,56±0,00 ^{aB}	0,56±0,02 ^{aB}
PEBD*	0,65±0,02 ^{aA}	0,59±0,01 ^{aB}	0,43±0,01 ^{aC}	0,56±0,00 ^{aB}	0,55±0,02 ^{Ab}

*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD- embalagem tradicional.
**Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p > 0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p > 0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

No final do período de armazenamento no tempo de 120 dias de estocagem os valores de aw variaram de 0,55 a 0,58. Notou-se um decréscimo dos valores de aw em todas as amostras embaladas nos filmes quando comparadas às do tempo de 0 dias (0,65). Este fato ocorreu provavelmente devido a migração do azeite de oliva na matriz polimérica do filme, pois o filme possui a presença de grupos hidrofílicos, fazendo com que a aw das amostras de azeite diminuíssem, e a aw dos filmes aumentassem no tempo 120 dias.

Segundo Corrêa et al. (2006), essa diminuição contribui para a conservação do alimento, pois a retirada de água retarda o crescimento de microrganismos e impede reações bioquímicas que podem acelerar o processo degenerativo, evitando assim a perda de qualidade do produto.

Andrade-Molina et al. (2013), ao avaliar o armazenamento de massas alimentícias em filmes de amido termoplástico, poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) com sorbato de potássio (1,5, 3,0 e 4,5) como agente antimicrobiano, obteve valores de aw do produto no tempo de 0 dia de 0,97, obtendo após 30 dias resultados que variaram de 0,93 a 0,97. Os

autores constataram que tal diminuição da a_w de todas as massas frescas após 30 dias ocorreu devido à perda de umidade das massas durante o período de armazenamento acarretando em decréscimo dos valores de a_w .

5.4.2 Índice de Acidez (IA)

Na Tabela 10 estão apresentados os valores obtidos do Índice de Acidez (IA) do azeite de oliva extravirgem, avaliados nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 dias após armazenamento. O valor do índice de acidez no tempo de 0 dia (Tabela 10), foi de 0,18 % de ácido oleico em todas as amostras de azeite de oliva extravirgem analisadas.

Tabela 10 - Valores obtidos do Índice de Acidez (IA) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.

IA (% de ácido oleico)	Tempo de armazenamento (dias)**				
	0	30	60	90	120
FC0*	0,18±0,02 ^{Aa}	0,15±0,01 ^{bB}	0,16±0,00 ^{bAB}	0,14±0,01 ^{bB}	0,17±0,00 ^{bAB}
FA1*	0,18±0,02 ^{Aa}	0,15±0,01 ^{bB}	0,16±0,00 ^{bAB}	0,16±0,01 ^{bAB}	0,16±0,01 ^{bAB}
FA2*	0,18±0,02 ^{aA}	0,14±0,00 ^{bC}	0,15±0,00 ^{bABC}	0,15±0,01 ^{bBC}	0,18±0,01 ^{bAB}
FA3*	0,18±0,02 ^{Aa}	0,15±0,00 ^{bBC}	0,16±0,00 ^{bABC}	0,15±0,00 ^{bC}	0,17±0,01 ^{bAB}
FA4*	0,18±0,02 ^{aA}	0,14±0,00 ^{bB}	0,16±0,00 ^{bAB}	0,15±0,00 ^{bB}	0,17±0,01 ^{bA}
PEBD*	0,18±0,02 ^{aB}	0,18±0,01 ^{aB}	0,21±0,00 ^{aA}	0,21±0,00 ^{aA}	0,21±0,01 ^{aA}

*FC0- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD-embalagem tradicional. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Após 30 dias de armazenamento as amostras de azeite de oliva extravirgem apresentaram valores de ácido oleico que variaram de 0,15 a 0,18%. Notou-se que a amostra armazenada na embalagem convencional (PEBD) diferenciou-se estatisticamente das demais armazenadas nos filmes controle (FC0) e nos filmes com incorporação de EA (FA1, FA2, FA3 e FA4). Esse fato ocorreu provavelmente porque filmes de PEBD apresentam alta barreira ao vapor d'água e ao oxigênio (ALVES et al., 2012). Logo, é um material que evita fatores que promovam à hidrólise de triglicerídeos, e consequentemente aumento de acidez. Em relação ao tempo de 60 dias, as amostras variaram de 0,15 a 0,21% de ácido oleico. Foi observado que as amostras acondicionadas nos filmes FC0, FA1, FA2, FA3 e FA4 diferiram estatisticamente da amostra armazenada na embalagem convencional (PEBD). Este mesmo comportamento foi observado nos tempos de 90 e 120 dias, como demonstra a Figura 16.

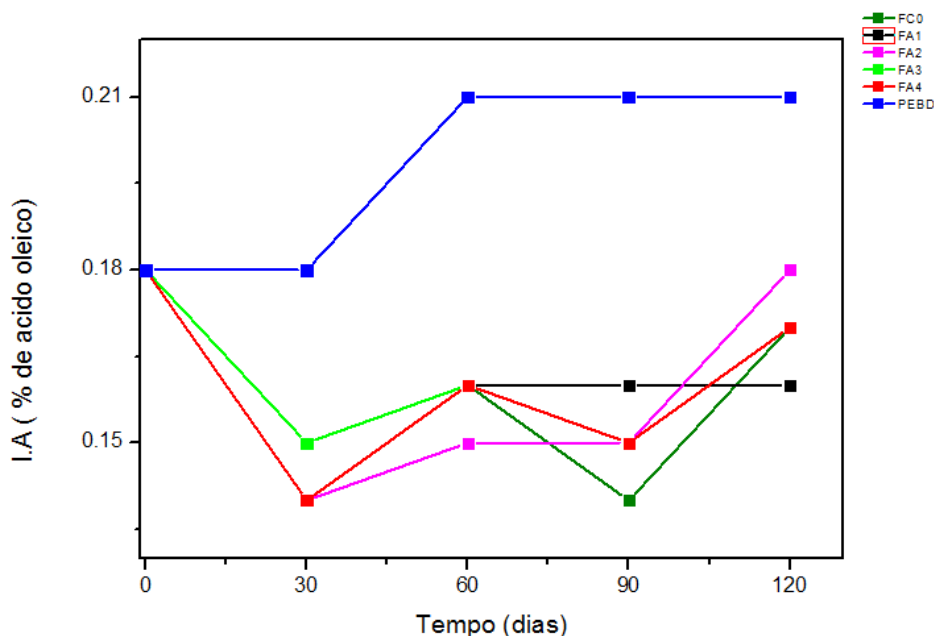
Estes resultados possibilitam constatar que os filmes acondicionados nas embalagens de PBAT com ou sem adição de EA, mantiveram a qualidade das amostras de azeite de oliva

extravirgem para este parâmetro. No entanto, em todos os tratamentos o IA do azeite estudado ficou abaixo do nível máximo estabelecido pelos Padrões do Codex Alimentarius (FAO/ WHO, 2001), Instrução Normativa nº1, de 30 de janeiro de 2012, do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) e Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal (RDC nº. 270, de 22 de setembro de 2005) da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que estabelece para azeite de oliva extravirgem, um valor máximo de 0,8% em ácido oleico, evidenciando que no período estudado de armazenamento as amostras apresentaram-se dentro dos padrões exigidos pelas legislações vigentes.

Com relação ao tempo de estocagem das amostras de azeite de oliva acondicionadas nos diferentes tratamentos, pôde-se observar que o azeite de oliva extravirgem acondicionado na embalagem tradicional (PEBD) obteve valores superiores aos demais tratamentos (figura 16). Do tempo de 0 a 30 dias, os valores do IA do azeite de oliva acondicionado na embalagem de PEBD não apresentaram variação, mantendo o valor de IA constante (0,18% de ácido oleico). Após 30 dias de armazenamento a amostra contida na embalagem de PEBD teve um acréscimo nos valores de IA até o período de estocagem de 60 dias (de 0,18% para 0,21% de ácido oleico), provavelmente devido à hidrólise de ácidos graxos livres (STOLL et al., 2017). Após 60 dias, os valores de IA se mantiveram constantes (0,21%), não se diferenciando estaticamente.

Na Figura 16 também é possível notar o comportamento das amostras armazenadas nos filmes de PBAT com ou sem adição de EA (FC0, FA1, FA2, FA3 e FA4). De maneira geral, foi observado que no tempo de 0 a 30 dias ocorreu um decréscimo nos valores de IA em todos os tratamentos de filmes elaborados com PBAT (FC0, FA1, FA2, FA3 e FA4). Após 30 dias, porém, ocorreu um aumento desses valores até o período de armazenamento de 60 dias.. Não foi observado, de modo geral um aumento dos valores na amostra armazenada no filme com 1% de EA (FA1), a qual manteve o valor de IA (0,16%) constante no tempo de 60 a 120 dias de armazenamento. Após 90 dias, ocorreu o aumento dos valores de IA nos filmes controle (FC0) e com 2, 3 e 4% de EA (FA2, FA3 e FA4), porém todos os valores de IA dos filmes elaborados com PBAT ficaram abaixo do IA apresentado na amostra acondicionada na embalagem convencional (PEBD).

Figura 16- Representação gráfica dos valores de Índice de acidez (IA) apresentados pelo azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.



Legenda: FC0= filme controle; FA1= filme com 1% de extrato de açaí; FA2= filme com 2% de extrato de açaí; FA3= filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4=filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD=embalagem tradicional. Fonte: O autor.

Stoll et al. (2017) produziram sachês de filmes de amido, glicerol adicionados de microcápsulas de antocianinas (provenientes do bagaço da uva), e avaliaram o IA do azeite de oliva extravirgem armazenado no mesmo no período de 0, 4, 8 e 12 dias. Os resultados variaram de 0,37 a 0,46% de ácido oleico. Os autores constataram que o azeite embalado no filme produzido com antocianinas apresentou uma melhor estabilidade à oxidação quando comparado ao embalado com polipropileno comercial.

5.4.3 Determinação de Peróxido (IP)

A Tabela 11 apresenta os valores do índice de peróxido (IP) obtido nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 dias, visando verificar a estabilidade do azeite de oliva extravirgem acondicionado nos sachês.

Os resultados demonstraram que o valor de IP no tempo inicial (0 dias) foi de 4,54 meq kg⁻¹. Após 30 dias de armazenamento, ocorreu um acréscimo nos valores de IP variando de 10,08 meq kg⁻¹ a 12,71 meq kg⁻¹, sendo que o menor valor apresentado foi obtido para a amostra acondicionada no filme com 4% de EA (FA4), e o maior, no tratamento com 3% de EA (FA3). Este acréscimo no valor de IP após 30 dias de estocagem pode ter ocorrido devido

à presença de oxigênio no interior da embalagem (*headspace*), ocasionando o início dos primeiros estágios da reação de oxidação durante o armazenamento do produto (CHO; LEE; RHEE, 2010).

Tabela 11-Valores obtidos do Índice de Peroxido (IP) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.

IP (meq/kg)	Tempo de armazenamento (dias)**				
	0	30	60	90	120
FC0*	4,53±0,91 ^{aC}	12,39±0,04 ^{aA}	10,13±0,41 ^{bB}	10,06±0,20 ^{bcB}	12,08±0,93 ^{abA}
FA1*	4,53±0,91 ^{aC}	12,32±0,77 ^{aA}	10,71±0,77 ^{abB}	10,06±0,27 ^{bcB}	12,32±0,39 ^{aA}
FA2*	4,53±0,91 ^{aB}	11,39±0,51 ^{abA}	11,11±0,08 ^{abA}	10,41±0,15 ^{bA}	11,21±0,27 ^{abcA}
FA3*	4,53±0,91 ^{aC}	12,71±0,51 ^{aA}	11,53±0,33 ^{abAB}	11,53±0,15 ^{aAB}	10,54±0,14 ^{cB}
FA4*	4,53±0,91 ^{aC}	10,08±0,41 ^{bB}	11,93±0,82 ^{aA}	9,82±0,15 ^{cB}	10,99±0,21 ^{bcAB}
PEBD*	4,53±0,91 ^{aB}	11,64±0,65 ^{aA}	10,52±0,82 ^{abA}	11,62±0,15 ^{aA}	11,31±0,13 ^{abcA}

*FC0- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD-embalagem tradicional. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

Após 60 dias de armazenamento os valores de IP das amostras variaram de 10,13 a 11,93 meq kg⁻¹. Neste período todas as formulações de sachês com azeite de oliva diferenciaram-se estatisticamente da formulação controle (FC0), a qual obteve o menor valor de IA nesse período. Essa variação dos resultados é possivelmente devida às desvantagens do método utilizado para determinar esse parâmetro. Segundo Gray (2015), as desvantagens quando se utiliza esse método são a falta de sensibilidade e a dificuldade de determinar o ponto final da titulação.

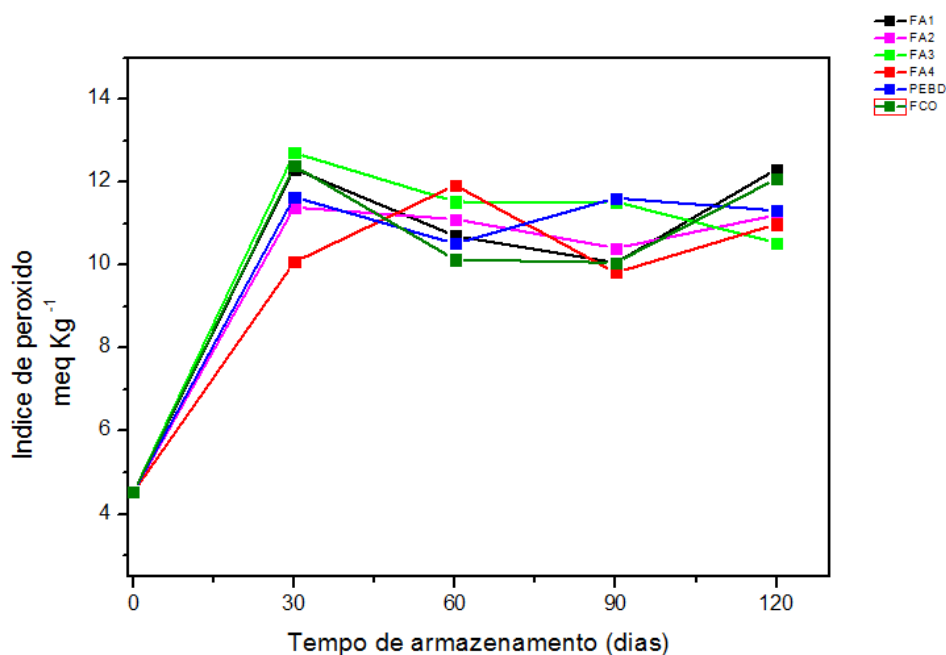
No período de armazenamento de 90 dias os valores de IP das amostras variaram de 9,82 a 11,62 meq kg⁻¹ (tabela 10). O menor valor de IP foi obtido na amostra armazenada no filme com 4% de EA (FA4), não havendo, contudo, diferença significativa quando comparada à amostra armazenada no filme controle (FC0), e no filme com 1% de EA (FA1). Além disso, nesse período foi observado que o maior valor obtido de IP foi o do azeite de oliva armazenado na embalagem convencional (PEBD), porém não se diferenciando estatisticamente ($p>0,05$) da amostra acondicionada no filme com 3% de EA (FA3), que obteve um valor de IP de 11,53 meq kg⁻¹.

No final do período de armazenamento (120 dias), os resultados de IP das amostras acondicionadas nos filmes variaram de 10,54 a 12,32 meq kg⁻¹. Ao final do período de armazenamento estudado (120 dias), as amostras apresentaram-se dentro do valor máximo permitido pela legislação vigente (20 meq kg⁻¹) (BRASIL, 2012; FAO/WHO, 2001). Além

disso, os resultados nesse período indicam que o menor valor alcançado para este parâmetro foi o do azeite de oliva embalado no filme com 3% de EA ($10,54 \text{ meq kg}^{-1}$), diferenciando-se estatisticamente do filme controle (FCO), dos filmes com EA (FA1, FA2 e FA4) e da embalagem de sachê convencional (PEBD).

Na figura 17, encontra-se a representação gráfica dos valores de IP em todo o período de armazenamento estudado (tempo 0, 30, 60, 90 e 120 dias). Em relação ao tempo de 0 a 30 dias, ocorreu um aumento dos valores de IP em todas as amostras de azeite de oliva. Após o período de 30 dias houve um decréscimo dos valores de IP, indicando que os produtos primários de oxidação estavam provavelmente sendo decompostos em produtos secundários (aldeídos, cetonas, epóxidos, entre outros) (SILVA; BORGES; FERREIRA, 1999), indicando que nas amostras de azeite de oliva a reação de oxidação lipídica estava ocorrendo.

Figura 17- Representação gráfica dos valores de Índice de peróxido (IP) apresentados pelo azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.



*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD- embalagem tradicional.

No tempo de armazenamento de 60 para 90 dias, a amostra acondicionada no filme com 4% de EA teve uma redução do valor de IP de 11,93 para $9,82 \text{ meq kg}^{-1}$, apresentando diferença significativa em relação ao tempo de estocagem (de 60 para 90 dias). No tempo de acondicionamento de 90 para 120 dias, o menor valor foi apresentado pelo azeite armazenado no filme com 3% de EA (FA3), indicando que para este parâmetro de qualidade, o filme FA3 possui uma tendência de proteger o azeite de oliva extravirgem contra as reações de

oxidação, sendo melhor que a embalagem convencional (PEBD). Este fato ocorreu, pois, os compostos fenólicos presentes no EA tendem a prevenir o acúmulo de peróxidos na fase inicial, interagindo com o radical peroxil e sequestrando radicais livres nas etapas de iniciação e propagação da reação de oxidação lipídica (ANGELO; JORGE 2007).

Muller (2016), ao avaliar o IP de manteiga orgânica armazenada em filmes com extrato de alecrim, chá verde e erva mate, no período de 0, 7, 15, 30, 45 e 60 dias em condições de oxidação acelerada, constatou que os menores valores de IP foram os dos filmes com extrato de alecrim e chá verde, e os maiores valores foram obtidos para o filme com adição de erva mate.

Resultados semelhantes ao deste estudo foram encontrados por Malherbi (2015), que armazenou azeite de oliva em filmes biodegradáveis de amido de milho nativo, gelatina e polpa de guabiroba (10%) e avaliou a estabilidade do mesmo embalado no filme composto durante 15 dias. Este autor constatou que o IP dos filmes aumentou com o tempo de estocagem, variando de 6,14 a 9,15 meq kg⁻¹. Já Stoll et al. (2017), armazenaram azeite de oliva em filmes com amido e glicerol adicionado de microcápsulas de antocianinas, avaliando o IP do período de 0 a 12 dias. Os resultados obtidos pelos autores revelam que a amostra armazenada no filme com antocianina apresentou IP variando de 10,74 (0 dia) a 23,97 meq kg⁻¹(12 dias), sendo tais valores menores do que os apresentados nas amostras acondicionadas no filme controle (286,11 meq kg⁻¹) e também na embalagem de polipropileno (161,47 meq kg⁻¹), no período de 12 dias.

5.4.4 Determinação de dienos conjugados (DC)

Os valores para os dienos conjugados no decorrer do tempo de armazenamento das amostras de azeite de oliva extravirgem estão mostrados na Tabela 12.

No início do período de estocagem as amostras de azeite de oliva apresentaram um valor de 0,19%. Aos 30 dias de armazenamento verificou-se que as amostras de azeite de oliva extravirgem nos tratamentos com adição de EA (FA1, FA2, FA3 e FA4) não diferiram entre si a 5 % de significância. No entanto, o valor de DC do tratamento FA2 (0,22%) diferenciou-se estatisticamente ($p < 0,05$) do azeite armazenado na embalagem tradicional que obteve valor de DC de 0,15%.

No tempo 90 dias de armazenamento os resultados de DC variaram de 0,22 a 0,29%. Foi observado que os tratamentos com as amostras de azeite acondicionadas nos filmes com

2, 3 e 4 % de EA, e também na PEBD, apresentaram resultados significativamente superiores quando comparados ao obtido no filme controle (FC0).

Tabela 12- Valores da determinação de dienos conjugados (DC) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.

DC (%)	0	30	60	90	120
	Tempo de armazenamento (dias)**				
FC0*	0,19±0,00 ^{aBC}	0,18±0,01 ^{abC}	0,22±0,03 ^{aB}	0,22±0,01 ^{cBC}	0,29±0,00 ^{aA}
FA1*	0,19±0,00 ^{aB}	0,18±0,02 ^{abB}	0,27±0,02 ^{aA}	0,26±0,00 ^{bA}	0,24±0,00 ^{cA}
FA2*	0,19±0,00 ^{aB}	0,22±0,04 ^{aAB}	0,27±0,05 ^{aAB}	0,27±0,01 ^{abAB}	0,27±0,00 ^{abA}
FA3*	0,19±0,00 ^{aC}	0,19±0,01 ^{abC}	0,28±0,01 ^{aA}	0,29±0,02 ^{aA}	0,24±0,01 ^{cB}
FA4*	0,19±0,00 ^{aC}	0,19±0,00 ^{abC}	0,30±0,01 ^{aA}	0,29±0,00 ^{aA}	0,27±0,02 ^{bB}
PEBD*	0,19±0,00 ^{aB}	0,15±0,00 ^{bB}	0,29±0,04 ^{aA}	0,29±0,02 ^{aA}	0,27±0,01 ^{abA}

*FC0- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD-embalagem tradicional. **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p > 0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p > 0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

No final do período de estocagem (120 dias) os resultados variaram de 0,24 a 0,29%. Notou-se que o azeite de oliva armazenado nos filmes com 1 e 3% apresentaram um menor valor de DC. Em relação à amostra na embalagem tradicional (PEBD), a mesma obteve um valor de DC de 0,27%, porém não se diferenciou da amostra na formulação controle (FC0) e das amostras nos filmes com 2 e 4% de EA (FA2 e FA4), mostrando que ao final do período os filmes com adição de 1 e 3% de EA mantiveram a estabilidade contra a oxidação lipídica.

É importante ressaltar que no tempo de 90 a 120 dias notou-se um decréscimo nos valores de DC da formulação com 3 e 4% de EA, indicando que para estes tratamentos existe uma menor presença de hidroperóxidos conjugados. No entanto, Uliana (2017) citou que a diminuição dos DC da amostra durante o acondicionamento pode ser devido à degradação dos compostos primários da oxidação lipídica em produtos secundários, pois os DC representam hidroperóxidos conjugados que surgem no estágio inicial da reação de oxidação.

As legislações vigentes no Brasil não apresentam um limite máximo de valor para DC em óleos e gorduras. No entanto, foi possível observar a presença desse composto no período inicial e final de todos os tratamentos utilizados para acondicionar as amostras de azeite de oliva extravirgem. Essas alterações podem ser explicadas devido provavelmente à oxidação de ácidos graxos poli-insaturados representados pelo aumento da absorvidade na faixa do espectro ultravioleta (JORGE et al., 2012). Além disso, na reação de oxidação, moléculas de lipídios contendo DC ou polienos apresentam alteração na posição das duplas ligações da cadeia devido à isomerização e conjugação. Assim, a formação de DC é proporcional ao

ganho de oxigênio da amostra e à formação de peróxidos durante os estágios iniciais de oxidação (LUGASI et al., 1995).

Nos estudos de Stoll et al. (2017), ao determinar DC em azeite de oliva armazenado em filmes com amido e glicerol adicionados de microcápsulas de antocianinas, os autores obtiveram resultados acima dos encontrados neste trabalho, cujo valores variaram de 2,21 (0 dia) a 2,39% (12 dias), sendo o valor no período de 12 dias menor do que os apresentados nas amostras acondicionadas no filme controle (6,06%) e também na embalagem de polipropileno (8,60%) no período de 12 dias de armazenamento. Já Uliana (2017) analisou a presença de dienos conjugados em azeite de oliva cujo valor foi de 0,12%, próximos aos encontrados neste trabalho, indicando que as amostras de azeite de oliva armazenadas em todos os tratamentos apresentaram-se estáveis quanto a esse parâmetro.

5.4.5 Determinação de substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS)

A Tabela 13 apresenta os valores das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) presentes na amostra de acordo com cada tipo de embalagem utilizado para o acondicionamento das amostras de azeite de oliva extravirgem.

No início do período de armazenamento das amostras de azeite de oliva (0 dia), o resultado apresentado para o TBARS foi de 0,03 mg de malonaldeído 100 g⁻¹. O valor obtido era esperado, visto que o malonaldeído (MDA) é um produto secundário da oxidação lipídica, não sendo formado na fase inicial da reação de oxidação (GUIMARÃES, 2016).

Tabela 13- Valores obtidos das substâncias reativas ao ácido tiobarbitúrico (TBARS) do azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.

TBARS (mg de malonaldeído 100 g ⁻¹)	Tempo de armazenamento (dias)**				
	0	30	60	90	120
FC0*	0,03±0,00 ^{aB}	0,15±0,11 ^{aAB}	0,42±0,02 ^{aA}	0,21±0,07 ^{abAB}	0,39±0,22 ^{aA}
FA1*	0,03±0,00 ^{aC}	0,19±0,09 ^{aBC}	0,37±0,06 ^{aA}	0,32±0,08 ^{abAB}	0,21±0,05 ^{aAB}
FA2*	0,03±0,00 ^{aB}	0,17±0,14 ^{aB}	0,49±0,18 ^{aA}	0,27±0,04 ^{abAB}	0,27±0,01 ^{aAB}
FA3*	0,03±0,00 ^{aC}	0,32±0,17 ^{aAB}	0,49±0,14 ^{aA}	0,16±0,04 ^{bBC}	0,37±0,10 ^{aAB}
FA4*	0,03±0,00 ^{aB}	0,34±0,06 ^{aA}	0,41±0,08 ^{aA}	0,25±0,10 ^{abA}	0,25±0,06 ^{aA}
PEBD*	0,03±0,00 ^{aB}	0,35±0,06 ^{aA}	0,38±0,15 ^{aA}	0,40±0,12 ^{aA}	0,53±0,16 ^{aA}

*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD- embalagem tradicional.
**Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p > 0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p > 0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

No período de acondicionamento de 90 dias os resultados variaram de 0,16 a 0,40 mg de malonaldeído 100 g⁻¹. A comparação das médias dos valores de TBARS no período de estocagem (90 dias) indicou diferenças significativas entre os tratamentos ($p < 0,05$), sendo que o maior valor encontrado foi para a amostra armazenada na embalagem tradicional (PEBD) com 0,40 mg de malonaldeído 100 g⁻¹, apresentando uma diferença significativa da amostra embalada no filme com 3% de EA, a qual obteve o menor valor para o TBARS (0,16 mg de malonaldeído 100 g⁻¹) no período de 90 dias de armazenamento. Este fato ocorreu possivelmente porque o tratamento com 3% de EA conseguiu interagir com o produto, fazendo com que ocorresse a liberação dos compostos fenólicos presentes na matriz do filme, retardando assim a produção de produtos secundários da reação de oxidação.

As legislações vigentes no Brasil não apresentam um limite máximo de valor para a determinação de TBARS em óleos e gorduras, sendo detectada a presença de malonaldeído, no início e no final do período de estocagem em todos os tratamentos. Além disso, no período de 120 dias as amostras apresentaram o mesmo valor de TBARS, variando de 0,21 a 0,53 mg de malonaldeído 100 g⁻¹, não se diferenciando estatisticamente em relação aos tratamentos.

Na Figura 18 pôde-se observar o efeito do tempo de armazenamento das amostras nos diferentes tratamentos. Do período de estocagem de 15 para 21 dias foi observado um aumento do valor de TBARS em todos os tratamentos, havendo diferença significativa somente na amostra do filme com 4% de EA, a qual apresentou um aumento do valor de TBARS de 0,09 a 0,28 mg de malonaldeído 100 g⁻¹. Após 21 dias notou-se um aumento consecutivo da presença de TBARS em todos os tratamentos até o período de 60 dias. Esse acréscimo de TBARS pode estar relacionado com a diminuição dos compostos de oxidação primária (índice de peróxido e dienos conjugados), sendo formados compostos de oxidação secundária como os malonaldeídos (ULIANA, 2017).

No período de 60 dias de estocagem (Figura 18) notou-se um decréscimo nos valores de TBARS em todos os tratamentos. No entanto, o tratamento que obteve diferença significativa em relação aos demais foi a formulação com 3% de EA, a qual apresentou uma diminuição do valor de TBARS de 0,49 para 0,16 mg de malonaldeído 100 g⁻¹ no período de 60 a 90 dias.

Resultados semelhantes foram encontrados por Bertolin et al. (2011) em um estudo sobre o efeito antioxidante da ficocianina em pescado salgado-seco em concentrações de 0,5%, 1% e 1,5%. Os autores comprovaram que os valores dos índices de TBARS variaram com a mesma tendência do presente estudo, ou seja, havendo um aumento no tempo inicial

de armazenamento, seguido de uma diminuição dos valores de TBARS, variando de 7,36 a 15,9 (mg kg⁻¹) durante o tempo de armazenamento de 60 dias. Melton (1990) relatou que apesar do MDA ser um composto secundário da reação de oxidação, não significa que o valor de TBARS continue aumentando durante a estocagem dos produtos. Essa diminuição do valor de TBARS possivelmente pode estar relacionada às reações do MDA com a embalagem durante o período de armazenamento. Não foram encontrados na literatura científica valores de TBARS em azeite de oliva extravirgem para permitir discussão comparativa com o presente estudo.

5.4.6 Teor de compostos fenólicos (CF)

A Tabela 14 apresenta os valores dos compostos fenólicos (CF) obtidos nos tempos 0, 30, 60, 90 e 120 dias a fim de verificar a estabilidade do azeite de oliva extravirgem acondicionado nos sachês.

Tabela 14 - Valores obtidos de Compostos Fenólicos (CF) no azeite armazenado nos filmes controle, com EA e PEBD.

CF (mg de EAG/100 g)	Tempo de armazenamento (dias)**				
	0	30	60	90	120
FC0*	24,84±0,92 ^{aA}	8,42±0,74 ^{bcB}	5,47±0,71 ^{bC}	0,43±0,25 ^{bD}	5,50±0,49 ^{bC}
FA1*	24,84±0,92 ^{aA}	9,10±0,30 ^{bB}	5,48±0,72 ^{bC}	1,33±0,26 ^{bD}	7,20±1,13 ^{bBC}
FA2*	24,84±0,92 ^{aA}	8,10±0,25 ^{bcdB}	5,93±0,92 ^{bC}	0,74±0,69 ^{bD}	6,50±0,24 ^{bBC}
FA3*	24,84±0,92 ^{aA}	6,57±0,91 ^{dB}	5,31±0,71 ^{bB}	0,28±0,26 ^{bC}	6,33±0,55 ^{bB}
FA4*	24,84±0,92 ^{aA}	7,22±0,67 ^{cdB}	4,42±0,25 ^{bC}	0,13±0,00 ^{bD}	5,91±0,05 ^{bB}
PEBD*	24,84±0,92 ^{aA}	21,38±0,63 ^{aB}	16,96±1,02 ^{aC}	8,99±1,50 ^{aD}	20,07±0,91 ^{aB}

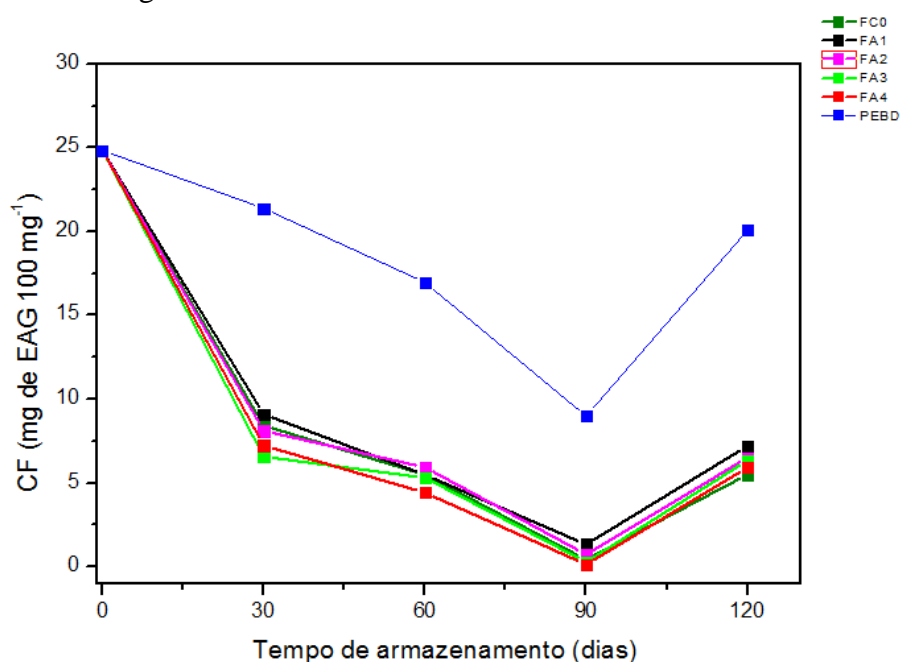
*FC0- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD-embalagem tradicional.
**Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

No início do período de estocagem (0 dia), todas as amostras de, de todos os tratamentos, apresentaram o valor de 24,84 mg de EAG 100 mg⁻¹. No tempo de armazenamento de 30 dias, os filmes com EA e o filme controle apresentaram diferença significativa em relação à amostra na embalagem tradicional, a qual apresentou o maior valor de CF (21,38 mg de EAG 100 mg⁻¹) nesse período. De maneira geral, este fato também foi observado nos tempos de 60, 90 e 120 dias, onde a embalagem tradicional manteve o maior valor de compostos fenólicos. Além disso, ao final de 120 dias todos os valores de CF das amostras acondicionadas nos filmes com adição de EA indicaram que ocorreram perdas

significativas dos CF, porém não se diferenciando estatisticamente ($p>0,05$) da formulação controle.

Malherbi (2015) obteve valores de CF em filme com 10% de polpa de guabiroba variando de 36,67 mg de EAG 100 mg⁻¹ (0 dia) a 12,33 mg de EAG 100 mg⁻¹ (15 dias). O autor ressaltou que as perdas dos CF nas amostras estão relacionadas com a fotodegradação dos CF, pois durante a etapa de secagem dos filmes compostos ativos, os filmes foram elaborados por *casting*. Além disso, outro fator poderia ter ocorrido na estocagem dos mesmos, sob oxidação acelerada, pois os CF são muito sensíveis a altas temperaturas e à luz.

Figura 18- Representação gráfica dos valores de compostos fenólicos (CF) apresentados pelo azeite de oliva extravirgem durante o armazenamento.



*FCO- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4-filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD-embalagem tradicional.

Na Figura 18, é possível notar a perda significativa de CF do tempo de armazenamento de 0 até 90 dias em todos os tratamentos, porém nas amostras de azeite de oliva acondicionadas na embalagem tradicional, a perda de CF pelos resultados obtidos foi menor. Esse fato pode ter ocorrido pelo fato de que, além da matriz do filme ter a presença de CF oriundos do EA, na amostra de azeite de oliva existem também CF que podem ter colaborado para que as reações de oxidação fossem reduzidas e, conseqüentemente, ter o seu valor diminuído. Entretanto, mesmo com a redução gradual de fenóis, foi possível constatar que, ao final do período avaliado (120 dias), os CF do azeite de oliva extravirgem

acondicionado em todos os tratamentos permaneceram viáveis nas amostras, como se pode observar na Figura 18, que indica um aumento significativo dos mesmos após 90 dias.

Os resultados encontrados podem ser comparados com os obtidos por Muller (2016) ao avaliar filmes ativos compostos de extrato de alecrim, chá verde e erva mate no acondicionamento de manteiga, o qual constatou uma diminuição no valor dos compostos fenólicos dos filmes após 60 dias de armazenamento. O autor concluiu que as perdas significativas de CF no período de armazenamento, ocorreram possivelmente devido a uma migração desses compostos dos filmes para a manteiga orgânica, retardando a oxidação lipídica do produto.

5.4.7 Cor

A tabela 15 indica os resultados obtidos dos parâmetros de cor e diferença de cor obtida pelas amostras de azeite de oliva extravirgem acondicionadas nos diferentes tratamentos, nos tempos de 0, 30, 60, 90 e 120 dias, a fim de verificar se ocorreu alteração de cor do azeite acondicionado nos sachês.

O valor do parâmetro L no tempo 0 dia foi de 42,16, mostrando que no tempo inicial o azeite de oliva extravirgem apresentou baixa luminosidade, com tendência à coloração escura. Foi observado que após 7 dias os resultados para a intensidade de luz (L) variaram de 41,51 a 43,38, sendo que o menor valor obtido da amostra foi no filme com 3% de EA (FA1), e o maior foi alcançado no tratamento com 1% de EA (FA3), apresentando diferenças significativas ($p < 0,05$) entre todos os tratamentos. Aos 120 dias de armazenamento os valores variaram de 41,86 a 43,21, sendo o maior valor apresentado no filme com 2% de EA. Notou-se nesse período que as amostras acondicionadas nos filmes FC0, FA1, FA2, FA4 e PEBD tiveram um acréscimo nos valores do parâmetro L, porém o filme com 3% de EA teve um decréscimo no valor do tempo 0 (42,16), para o tempo final de armazenamento (41,86). De um modo geral os resultados evidenciaram que todas as amostras acondicionadas nos filmes estudados apresentaram variações no parâmetro L durante todo o período, entretanto os mesmos indicaram a mesma tendência para a coloração escura.

O valor do croma a^* no tempo inicial (0 dia) foi de -5,34 em todas as amostras de azeite de oliva extravirgem, mostrando uma tendência inicial para a coloração verde. Notou-se, de modo geral, que as amostras acondicionadas nos filmes obtiveram variações significativas de aumento e decréscimo dos valores do croma a^* durante todo o período de estocagem, apresentando diferenças significativas. Ao final do período de armazenamento

todas as amostras do parâmetro a^* foram menores do que os valores iniciais (0 dia), sendo que a maior degradação de cor verde foi obtida pelo filme FC0.

Em relação ao parâmetro b^* responsável pela coloração amarela das amostras, a menor redução ocorreu ao final do período de estocagem e foi obtida no tratamento com 3% de EA (valor de 21,34), diferenciando-se estatisticamente dos demais tratamentos. Já a maior perda foi observada no tratamento com 2% de EA, cujo valor foi de 18,87. Segundo Stoll et al. (2017), uma perda de cor amarela pode estar relacionada com a degradação dos carotenóides presentes na amostra de azeite de oliva ao longo do tempo. Logo, como os valores dos cromas a^* e b^* diminuíram, mas não ocorreu mudança de cor, pode-se constatar que ocorreu a permanência das cores verde e amarelo do azeite durante o período estudado.

A diferença de cor das amostras (ΔE) no início do período de armazenamento foi de 55,16 em todos os tratamentos estudados. Notou-se que no decorrer do período os valores entre os tratamentos apresentaram diferenças significativas. Foi observado que aos 21 dias de acondicionamento, o maior valor de diferença de cor foi o da amostra de azeite de oliva embalada no filme com 3% de EA, cujo valor foi de 56,32. Este resultado possivelmente está associado à migração do composto ativo da matriz da embalagem para a amostra (BITENCOURT et al., 2014). Após 120 dias os valores variaram de 53,47 a 55,47, sendo o menor valor apresentado pela amostra no tratamento com 2% de EA, e o maior apresentado pelo azeite de oliva no filme FA3, indicando diferenças significativas entre as formulações.

Em relação às diferenças expostas entre os tempos de armazenamento, apesar dos resultados de todos os parâmetros avaliados apresentarem diferenças estatisticamente significativas, tal diferença não representa alterações visualmente evidentes em relação a cor do azeite, pois os resultados mostraram que não ocorreu mudança de cor durante o período de estocagem, mesmo com a adição do EA na matriz dos filmes. É importante ressaltar que variações de cor significam deterioração no valor organoléptico dos azeites e representam, assim, uma perda na importância comercial do produto, pois é um dos parâmetros sensoriais que o torna atraente para os consumidores (MÉNDEZ; FALQUÉ, 2007), o que não foi evidenciado neste estudo.

Pristouri, Badeka e Kontominas (2010) ao monitorarem a cor do azeite de oliva embalado em prolipropileno ao longo do 12 meses de armazenamento, obtiveram resultados próximos aos encontrados neste trabalho, com L^* variando de 53,04 a 51,73, parâmetro a^* variando -2,8 a -3,01 e o b^* variando de 35,20 a 36,09. Os autores constataram que não ocorreu mudança de cor do azeite de oliva durante o período estudado.

Tabela 15- Parâmetros de cor (L*, a* e b*) e diferença de cor (ΔE) das amostras acondicionadas nos diferentes tratamentos.

Formulações	0	30	60	90	120
Intensidade de Luz (L*)					
FC0*	42,16±0,01 ^{aE}	42,57±0,03 ^{fC}	43,90±0,01 ^{aA}	42,99±0,01 ^{cB}	42,26±0,01 ^{dD}
FA1*	42,16±0,01 ^{aD}	42,96±0,01 ^{cC}	43,57±0,01 ^{cA}	43,57±0,01 ^{bA}	43,03±0,01 ^{bB}
FA2*	42,16±0,01 ^{aE}	42,72±0,02 ^{dD}	43,46±0,02 ^{dB}	44,23±0,04 ^{aA}	43,21±0,02 ^{aC}
FA3*	42,16±0,01 ^{aD}	43,86±0,01 ^{aB}	43,02±0,02 ^{eC}	44,47±0,01 ^{aA}	41,86±0,01 ^{eE}
FA4*	42,16±0,01 ^{aE}	43,57±0,01 ^{bB}	43,61±0,01 ^{bA}	42,84±0,01 ^{cC}	42,23±0,00 ^{dD}
PEBD*	42,16±0,01 ^{aC}	42,65±0,01 ^{eB}	43,43±0,02 ^{dA}	43,67±0,25 ^{bA}	42,68±0,03 ^{cB}
Intensidade de vermelho (a*)					
FC0*	-5,34±0,01 ^{aC}	-5,47±0,02 ^{aD}	-5,19±0,01 ^{aB}	-5,78±0,01 ^{dE}	-4,96±0,01 ^{aA}
FA1*	-5,34±0,01 ^{aB}	-5,59±0,02 ^{cC}	-5,34±0,02 ^{bcB}	-5,75±0,03 ^{cdD}	-5,05±0,01 ^{bA}
FA2*	-5,34±0,01 ^{aB}	-5,53±0,01 ^{bC}	-5,35±0,02 ^{bcB}	-5,56±0,02 ^{aC}	-5,06±0,02 ^{bA}
FA3*	-5,34±0,01 ^{aB}	-5,45±0,02 ^{aC}	-5,36±0,03 ^{bcB}	-5,62±0,01 ^{bD}	-5,08±0,02 ^{bA}
FA4*	-5,34±0,01 ^{aB}	-5,42±0,01 ^{aC}	-5,37±0,01 ^{cB}	-5,72±0,02 ^{cD}	-5,15±0,02 ^{cA}
PEBD*	-5,34±0,01 ^{aB}	-5,57±0,03 ^{bcC}	-5,32±0,01 ^{bB}	-5,65±0,02 ^{bD}	-5,19±0,04 ^{cA}
Intensidade de amarelo (b*)					
FC0*	21,16±0,02 ^{aB}	21,15±0,04 ^{bB}	17,55±0,02 ^{fD}	21,48±0,03 ^{bA}	20,32±0,01 ^{dC}
FA1*	21,16±0,02 ^{aA}	20,86±0,01 ^{cB}	18,84±0,02 ^{dE}	20,69±0,02 ^{dC}	19,11±0,01 ^{eD}
FA2*	21,16±0,02 ^{aA}	20,53±0,03 ^{dB}	18,96±0,06 ^{cC}	17,87±0,02 ^{fD}	18,87±0,02 ^{fC}
FA3*	21,16±0,02 ^{aB}	18,63±0,01 ^{fD}	19,54±0,03 ^{aC}	18,47±0,02 ^{eE}	21,34±0,01 ^{aA}
FA4*	21,16±0,02 ^{aB}	19,15±0,02 ^{eD}	18,72±0,03 ^{eE}	21,81±0,01 ^{aA}	20,77±0,01 ^{bC}
PEBD*	21,16±0,02 ^{aB}	21,30±0,02 ^{aA}	19,31±0,03 ^{bD}	21,19±0,02 ^{cB}	20,51±0,02 ^{cC}
ΔE					
FC0*	55,16±0,01 ^{aA}	54,78±0,04 ^{aB}	52,48±0,01 ^{fD}	54,51±0,02 ^{aC}	54,78±0,00 ^{cB}
FA1*	55,16±0,01 ^{aA}	54,33±0,01 ^{cB}	53,15±0,01 ^{dD}	53,71±0,01 ^{bC}	53,71±0,01 ^{eC}
FA2*	55,16±0,01 ^{aA}	54,45±0,03 ^{bB}	53,28±0,04 ^{cd}	52,27±0,04 ^{cE}	53,47±0,03 ^{fC}
FA3*	55,16±0,01 ^{aB}	52,82±0,00 ^{eD}	53,87±0,01 ^{aC}	52,21±0,02 ^{cE}	55,47±0,01 ^{aA}
FA4*	55,16±0,01 ^{aA}	53,23±0,01 ^{dD}	53,07±0,01 ^{eE}	54,75±0,01 ^{aC}	54,95±0,00 ^{Bb}
PEBD*	55,16±0,01 ^{aA}	54,75±0,01 ^{aB}	53,40±0,02 ^{bE}	53,76±0,23 ^{bD}	54,45±0,02 ^{dC}

*FC0- filme controle; FA1- filme com 1% de extrato de açaí; FA2- filme com 2% de extrato de açaí; FA3- filme com 3,0% de extrato de açaí; FA4- filme com 4,0% de extrato de açaí; PEBD-embalagem tradicional.
 **Média e desvio padrão. Médias com letras minúsculas iguais, na mesma coluna, não diferem ao nível de $p>0,05$. Médias com letras maiúsculas iguais, em uma mesma linha, não diferem ao nível de $p>0,05$ pelo Teste de Tukey a 95% de confiança.

6 CONCLUSÃO

Com determinação de compostos fenólicos e atividade antioxidante do extrato de açaí (EA) e jabuticaba (EJ), o EA foi selecionado pois apresentou valores maiores desses parâmetros.

Foi possível a elaboração de embalagens biodegradáveis compostas de amido de mandioca, acrescidos de PBAT, glicerol e de EA (1, 2, 3 e 4 %), e tiveram boa processabilidade na etapa de extrusão.

Todas as propriedades avaliadas das embalagens ativas apresentaram diferenças significativas ($p < 0,05$), em relação a variação das concentrações utilizadas de EA.

A adição do extrato, no tempo inicial (Tempo 0) provocou em todas as formulações aumento da espessura, resistência a tração, porcentagem de alongação, módulo elástico, solubilidade em água e óleo e opacidade. Após 120 dias de armazenamento, houve redução da propriedade de espessura, dos filmes FA1, FA2 e FA3. Os valores de resistência a tração, módulo elástico, atividade de água e opacidade aumentaram, enquanto que os valores de porcentagem de alongação diminuíram, mostrando que os filmes se tornaram mais frágeis e rígidos, devido a possível migração do produto armazenado e embalagem.

Houve interação do azeite de oliva extravirgem com a matriz polimérica da embalagem durante 120 dias, o que levou alteração no parâmetro de cor da matriz, e aumento do valor de solubilidade em água do filme controle. O filme com 3% de EA teve um decréscimo do valor de solubilidade em água, possivelmente ocasionou um efeito antiplastificante nos filmes devido a interação da embalagem com o produto.

O efeito retardador da oxidação na conservação do produto embalado após 120 dias mostrou que os valores de IA e IP ficaram abaixo dos limites estabelecidos pela legislação brasileira vigente. Os valores obtidos dos DC, mostraram que do tempo 0 dias ao tempo 120 dias, os filmes com adição de 1% e 3% de EA mantiveram a estabilidade contra a oxidação lipídica. Quanto ao teor de TBARS, foi observado que no tempo de 90 dias, a amostra acondicionada na PEBD, apresentou maior valor desse parâmetro, e a embalagem com 3% de EA apresentou o menor valor, possivelmente devido a interação com o produto, fazendo que ocorresse a liberação de CF retardando a produção de produtos secundários da oxidação lipídica, porém no final do período de estocagem (120 dias) todos os valores de TBARS, não se diferenciaram estatisticamente. Em relação aos teores de CF, ao final de 120 dias as amostras

acondicionadas nos filmes com adição de EA, indicaram que ocorreram perdas significativas dos CF, porém não se diferenciando estatisticamente ($p>0,05$) da formulação controle. Além disso, durante o período de estocagem não ocorreu mudança de cor do azeite de oliva em todos os tratamentos. Assim, com a utilização dos sachês elaborados com adição de EA em alimentos, possivelmente retarde a formação de radicais livres no azeite de oliva, minimizando a oxidação lipídica, porém é necessário que as análises da validade comercial dos alimentos sejam realizadas.

Os resultados obtidos neste trabalho podem ser úteis para futuros estudos, representando uma contribuição positiva na área de filmes ativos biodegradáveis, pois se pode verificar os efeitos que diferentes concentrações de EA acarretam na matriz polimérica dos filmes, bem como no produto armazenado na mesma.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAY, M. S.; YENER, U.. Avaliando a adoção pelos consumidores de embalagens ativas e inteligentes. **British Food Journal**, v. 117, n. 1, p. 157-177, 2015.

ADILAH, A. N.; JAMILAH, B.; NORANIZAN, M. A.; HANANI, Z. N. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food packaging and shelf life**, v. 16, p. 1-7, 2018.

ALMEIDA, D. M., WOICIECHOWSKI, A. L., WOSIACKI, G., PRESTES, R. A., PINHEIRO, L. A. Propriedades Físicas, Químicas e de Barreira em Filme Formados por Blenda de Celulose Bacteriana e Fécula de Batata. **Polímeros**, vol. 23, n. 4, p. 538-546, 2013.

ALVES, V.D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, Kidlington Oxford, v.78, p.941-946, 2007.

ALVES, A. P. de C. Casca de jaboticaba (*Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg): processo de secagem e uso como aditivo em iogurte. 2011. 90 p. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2011.

ALVES, R. M. V.; ITO, D.; CARVALHO, J. L. V. D.; MELO, W. F. D.; GODOY, R. L. D. O. Stability of biofortified sweet potato flour. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 1, p. 59-71, 2012.

ANDRADE-MOLINA, T. P. de C. **Embalagem ativa biodegradável para massa alimentícia fresca**. 2012. 75 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos)- Universidade Estadual de Londrina, Londrina, Paraná, 2012.

ANDRADE-MOLINA, T. P. de C.; SHIRAI, M. A.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **LWT-Food Science and Technology**, v. 54, n. 1, p. 25-29, 2013.

ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - uma breve revisão. **Revista Instituto Adolfo Lutz**. vol.66, n.1, pp. 01-09, 2007.

ANTOLOVICH, M., PRENZLER, P. D., PATSALIDES, E., MCDONALD, S., ROBARDS, K. Methods for testing antioxidant activity. **Analyst**, v. 127, n. 1, p. 183-198, 2002.

ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, p. 353-380, 2001.

AOCS, American Oil Chemist's Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil**. Chemists Society. 4 th ed. Champaign, USA, AOCS, 1990. [AOCS Official method Cd 8-53].

AOCS. American Oil Chemists Society. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign; 1993.

ARAÚJO, G. K. P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com extrato de própolis**. 2014. 43 p. (Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Tecnologia de Alimentos). Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR. Campo Mourão, 2014.

AHMED, J.; MULLA, M. Z.; ARFAT, Y. A. Thermo-mechanical, structural characterization and antibacterial performance of solvent casted polylactide/cinnamom oil composite films. **Food Control**, v. 69, p. 196-204, 2016.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, p. 88-97. jun. 2014.

ASTM. **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D 882-02**. Annual book of ASTM, Philadelphia: ASTM, 2002.

ASTM. **Standart test methods of water vapor transmission of materials**. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995.

AUED-PIMENTAL, S; CARUSO, M. S. F.; KUMAGAI, E. E.; RUVIERI, V.; ZENEBON. Ácidos graxos saturados em produtos alimentícios: comparação de procedimentos na análise por cromatografia gasosa. **Revista Instituto Adolfo Lutz**, v. 4, n. 2, p.167-172. 2005.

AULIN, Christian; GÄLLSTEDT, Mikael; LINDSTRÖM, Tom. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 559-574, 2010.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.

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

AZEREDO H. M. C. de. **Fundamentos de estabilidade de alimentos**. 2 ed. Brasília, DF : Embrapa, 2012. 326 p.

AZEREDO, H. M. C. de.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. de. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**., Campinas, v. 20, n. 3, set./dez. 2000.

AZEVEDO, J. B., VIANA, J. D., CARVALHO, L. H. D., CANEDO, E. L. Characterization of composites made from biodegradable polymer and rice husk using two processing techniques. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 21, n. 2, p. 391-406, 2016.

BALAN, G. C.; UENO, C.T.; KATSUDA, M. S. ; YAMASHITA, F. ; SAKANAKA, L. S. Elaboração e Aplicação de Filme à Base de Amido na Conservação de Queijo

Muçarela. In: Ana Flavia de Oliveira, Leticia Jovelina Storto. (Org.). Tópicos em Ciência e Tecnologia de Alimentos: Resultados de Pesquisas Acadêmicas - Vol. 1. 1ed. São Paulo: Edgard Blücher Ltda., 2016, v. 1, p. 255-282.

BANKER, G.S. Films coating theory and practice. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.55, p.81-89, 1966.

BARBOSA, P.; PALA, D.; SILVA, C.; SOUZA, M.; VOLP, A. C.; FREITAS, R. P46 Açaí pulp (Euterpe oleraceae Martius) consumption improves lipidic peroxidation markers in healthy women. **Biochemical Pharmacology**, v. 139, p. 141, 2017.

BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; MAH, J. H.; KANG, D. H.; ZHANG, J.; TANG, J. Biodegradable Poly (butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. **Journal of food science**, v. 75, n. 4, p. E215-E224, 2010.

BASTOS, D. H. M.; OLIVEIRA, D. M.; MATSUMOTO, R. L. T.; CARVALHO, P. O.; RIBEIRO, M. L.; Yerba mate: Pharmacological properties, research and biotechnology. Medicinal and Aromatic Plant. **Science and Biotechnology**, v. 1, n.1, p. 37-46, 2007.

BELITZ, H. D.; GROSCH, W.; SCHIEBERLE, P. Food Chemistry 4th revised and extended edition. **Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Cooking Properties of Raw and Baked patties from Goat Meat. Journal Food Engineering**, v. 53, p. 377-385, 2009.

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. 3, p. 14-21, 2002.

BERTAN, L. C. **Desenvolvimento e caracterização de biofilmes ativos à base de polímeros de fontes renováveis e sua aplicação no acondicionamento de pães de forma**. 2008. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

BERTOLIN, T. E.; GUARIENTI, C.; FARIAS, D.; SOUZA, F. T.; GUTKOSKI, L. C.; COLLA, L. M. Efeito antioxidante da ficocianina em pescado salgado-seco. **Ciênc. agrotec.,(Impr.)**, v. 35, n. 4, p. 751-757, 2011.

BIASSI, D. C. **Aplicação de extratos de gengibre e de alecrim em tirinhas empanadas de tilapia como agente antioxidante e antibacteriano**. Trabalho de conclusão de curso (graduação). Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de Engenharia de Alimentos, Laranjeiras do Sul, PR, 2016.

BILIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents. **Canadian Journal of Physiology and Pharmacology**, Ottawa, v. 69, p. 60-78, 1991.

BITENCOURT C. M. **Desenvolvimento e aplicação de filmes á base de gelatina aditivados com extrato etanólico de cúrcuma (*Curcuma longa L.*)**. 2013. Dissertação

(Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade de São Paulo, Pirassununga, São Paulo, 2013.

BITENCOURT, C. M.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 145-152, 2014.

BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. **B.ceppa**, Curitiba, v. 28, n. 1, p.69-84, jan./jun. 2010.

BRANDELERO, R. P. H; YAMASHITA, F; GROSSMANN, M. V. E. The effect of surfactant Tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v. 82, p. 1102-1109, 2010.

BRANDELERO, R. P. H.; GROSSMANN, M. V.; YAMASHITA, F. Films of starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) added of soybean oil (SO) and Tween 80. **Carbohydrate polymers**, v. 90, n. 4, p. 1452-1460, 2012.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensmittel-Wissenschaft Technologie**, London, v. 28, p. 25-30, 1995.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Portaria nº 540 de 27 de outubro de 1997. Regulamento Técnico: Aditivos Alimentares: definições, classificações e emprego. Diário Oficial União, Brasília, DF, 28 outubro de 1997. Disponível em: http://portal.anvisa.gov.br/documents/33916/391619/PORTARIA_540_1997.pdf/3c55fd22-d503-4570-a98b-30e63d85bdad. Acesso em: 28 mar. 2017.

BRASIL. Ministério da Saúde. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Tabela brasileira de composição de alimentos- TACO. 4 ed. Campinas, 2011.164 p. Disponível em: http://www.cfn.org.br/wp-content/uploads/2017/03/taco_4_edicao_ampliada_e_revisada.pdf. Acesso em: 23 mar. 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução nº 263, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para produtos de cereais, amidos, farinhas e farelos. Brasília, Diário Oficial União, Brasília, 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/27619>. Acesso em: 23 fev. 2017.

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária - ANVISA. Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Diário Oficial da União, Brasília, 23 de setembro de 2005. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/legislacao#/visualizar/27630>. Acesso em: 23 fev. 2017.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – MAPA. Instrução Normativa 1, de 30 de janeiro de 2012. Regulamento Técnico do Azeite de Oliva e do Óleo de Bagaço de Oliva. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 01 de fevereiro de

2012. Disponível em: <https://azeiteonline.com.br/azeite-2/legislacao/>. Acesso em: 18 jan. 2017.

BRITO, R. M. **Elaboração e caracterização de filmes a base de amido, gelatina, glicerol e óleo essencial**, 2013. 39f. Trabalho de conclusão de curso (Curso Superior de Tecnologia em Alimentos) Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2013.

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

BRÜMMER, T.; MEUSER, F.; LENGERICH, B.; NIEMANN, C. Expansion and functional properties of corn starch extrudates related to their molecular degradation, product temperature and water content. **Starch – Stärke**, v.54, n.1, p.9-15, 2002.

CAETANO, A. C. S.; MELO, E. A.; LIMA, V. L. A. G.; MACIEL, M. I. S.; ARAÚJO, C. R. Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 2, p. 155-160, 2009.

CALLEGARIN, F; GALLO, J-A Q; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A Lipids and Biopackaging. **Journal of American Oil Chemistry Society**, Champaign, v.74, n.10, p.1183-1192, 1997.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais uma introdução**. 8 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAMISA, J.. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de farinha de aveia por extrusão com matriz plana e calandragem**. 2015. 83f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2º edição. São Paulo: Artliber Editora, 2003.

CARDOSO, L. G. V. **Características físico-químicas e avaliação do perfil de ácidos graxos de azeites obtidos de diferentes variedades de oliveiras introduzidas em Minas Gerais-Brasil**. 2006. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2006.

CARDOSO, L. G.; SANTOS, J. C. P.; CAMILLOTO, G. P.; MIRANDA, A. L.; DRUZIAN, J. I.; GUIMARÃES, A. G. Development of active films poly (butylene adipate co-terephthalate)–PBAT incorporated with oregano essential oil and application in fish fillet preservation. **Industrial Crops and Products**, v. 108, p. 388-397, 2017.

CARR, L. G. **Desenvolvimento de embalagem biodegradável a partir de fécula de mandioca**. 2007. 93 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

CARVALHO, A. V.; FERREIRA FERREIRA DA SILVEIRA, T.; MATTIETTO, R. D. A.; PADILHA DE OLIVEIRA, M. D. S.; GODOY, H. T. Chemical composition and antioxidant capacity of açai (Euterpe oleracea) genotypes and commercial

pulps. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 5, p. 1467-1474, 2017.

CASTILLO, L.; LÓPEZ, O.; LÓPEZ, C.; ZARITZKY, N.; GARCÍA, M. A.; BARBOSA, S.; VILLAR, M. Thermoplastic starch films reinforced with talc nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 664-674, 2013.

CAVIN, C.; HOLZHAUSER, D.; SCHARF, G.; CONSTABLE, A.; HUBER, W. W.; SCHILTER, B. Cafestol and kahweol, two coffee specific diterpenes with anticarcinogenic activity. **Food Chem Toxicol.**, v.40, n.8, p.1155-1163, Aug, 2002.

CLIFFORD, M. N. Chlorogenic acids and other cinnamates – nature, occurrence, dietary burden, absorption, and metabolism. **J Sci Food Agric.**, v.80, n.7, p.1033-1043, 2000.

CHEN, G.; LIU, B. Cellulose sulfate based film with slow-release antimicrobial properties prepared by incorporation of mustard essential oil and β -cyclodextrin. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 100-107, 2016.

CHO, S. Y.; LEE, S. Y.; RHEE, C. Edible oxygen barrier bilayer film pouches from corn zein and soy protein isolate for olive oil packaging. **LWT-Food Science and Technology**, v. 43, n. 8, p. 1234-1239, 2010.

COSTA, D. L. M . **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de mandioca com poli(butileno adipato cotereftalato) (PBAT)**. Londrina, 2007. 102f . Dissertação de mestrado (Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

CRISTOFEL, C. J. **Efeito antioxidante do resíduo de guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*) na oxidação lipídica de Hambúrguer de tilápia (*Oreochromis niloticus*) enriquecido com ingrediente funcional**. 2014 72p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos). Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS. Laranjeiras do Sul, 2014.

CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J. L.; GUILBERT, S. Stability of myofibrillar proteinbased biopackagings during storage. **Lebensmittel-Wissenschaft and Technology**, London, v. 29, n.4, p. 344-348, 1996.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L; FENNEMA, O. R. **Química de Alimentos de Fennema**. Porto Alegre: Artmed, 2010. 900 p.

DELGADO, J. F.; PELTZER, M. A.; WAGNER, J. R. SALVAY, A. G. Hydration and water vapour transport properties in yeast biomass based films: A study of plasticizer content and thickness effects. **European Polymer Journal**, v. 99, p. 9-17, 2018.

DU, W. X.; OLSEN, C. W.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; FRIEDMAN, M.; MCHUGH, T. H. Physical and antibacterial properties of edible films formulated with apple skin polyphenols. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 2, p. M149-M155, 2011.

DURAN, R. M.; PADILLA, R. B. Actividad antioxidante de los compuestos fenolicos. **Grasas e Aceites**, v.44, n.2, p. 101-106, 1993.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M. P.; DALE, M. F. B.; DUFFUS, C. M.; LYNN, A.; MORRISON, I. M.; PRENTICE, R. D. M.; SWANSTON, J. S.; TILLER, S. A. Starch production and industrial use (Review). **Journal of Science Food and Agriculture**, London, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.

ESPITIA, P. J. P.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; DU, W. X.; TEOFILO, R. F.; SOARES, N. F.; MCHUGH, T. H. Optimal antimicrobial formulation and physical-mechanical properties of edible films based on açai and pectin for food preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 38-49, 2014a.

ESPITIA, P. J.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; DU, W. X.; CHIOU, B. S.; WILLIAMS, T. G.; WOOD, D.; MCHUGH, T. H.; SOARES, N. F. Physical and antibacterial properties of açai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols. **Journal of food science**, v. 79, n. 5, p. M903-M910, 2014b.

ESQUIVEL, P. JIMÉNEZ, V.M. Functional properties of coffee and coffee by-products. **Food Research International**, 2012, 46,488-495

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009, 249 f. Tese Doutorado, Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FAKHOURI, F. M., FONTES, L. C. B., GONÇALVES, P. D. M., MILANEZ, C. R., STEEL, C. J., COLLARES-QUEIROZ, F. P. Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol.27, n.2, pp. 369-375, 2007.

FANG, Z., ZHAO, Y., WARNER, R. D., JOHNSON, S. K. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science & Technology**, 2017.

FARAH, A. E DONANGELO, C.M. Phenolic compounds in coffee. **Brazilian Journal of Plant Physiology**, 2006,18, 23–36.

FARIA, F. O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Quím. Nova**. vol.35, n.3, pp. 487-492, 2012.

FARIAS, M. G.; FAKHOURI, F. M.; CARVALHO, C. W. P de; ASCHERI, J. L. R.. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malphigia emarginata* D.C.). **Química Nova**. vol.35, n.3, pp. 546-552, 2012.

FARIAS, M. G., FAKHOURI, F. M., CARVALHO, C. W. P. D., ASCHERI, J. L. R. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malphigiaemarginata* D.C.). **Quimica Nova**, Rio de Janeiro, v. 35, n. 3, p.546-552, ago. 2011.

FAO/WHO. **Codex Alimentarius: fats, oils and related products**. 2 ed. Rome, 2001. V.8. 80p.

FEIRA, J. M. C. da. **Obtenção de polieletrólito polimérico a partir da modificação química de amido de mandioca**. 2010, 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

FERREIRA, R. L. R.; SANTANA, R. M. C. Estudo comparativo da influência da razão de sopro nas propriedades de filmes tubulares de PEBD e PEAD. **Polímeros: ciência e tecnologia**. São Carlos. Vol. 25, n. 1 (Jan./Feb. 2015), p. 83-93, 2015.

FERREIRA, R. T. B., MELANDRE, A. M., CABRAL, M. L., BRANQUINHO, M. R., CARDARELLI-LEITE, P. Extraction of Trypanosoma cruzi DNA from food: a contribution to the elucidation of acute Chagas disease outbreaks. **Revista da Sociedade Brasileira de Medicina Tropical**, v. 49, n. 2, p. 190-195, 2016.

FERREIRA, D. S.; GOMES, A. L.; DA SILVA, M. G.; ALVES, A. B.; AGNOL, W. H. D.; FERRARI, R. A.; CARVALHO, P. R. N.; PACHECO, M. T. B. Antioxidant Capacity and Chemical Characterization of Açaí (Euterpe oleracea Mart.) Fruit Fractions. **Food Science and Technology**, v. 4, n. 5, p. 95-102, 2016.

FIDELIS, J. C. F.; MONTEIRO, A. R. G.; SCAPIM, M. R. S.; MONTEIRO, C. C. F.; MORAIS, D. R.; CLAUS, T.; VISENTAINER, J.V.; YAMASHITA, F. Development of an active biodegradable film containing tocopherol and avocado peel extract. **Italian Journal of Food Science**, v. 27, n. 4, p. 468-475, 2015.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 811, 2006.

FREGONESI, B. M., YOKOSAWA, C. E., OKADA, I. A., MASSAFERA, G., COSTA, T. M. B., PRADO, S. D. P. T. Polpa de açaí congelada: características nutricionais, físico-químicas, microscópicas e avaliação da rotulagem. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 69, n. 3, p. 387-395, 2010.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E; YAMASHITA, F; MALI, S; DALL'ANTONIA, L. H; BARRETO, W. J.. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, p. 1507-1510, 2011.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; LE BOTLAN, D.; ILARI, J. L.; COLLONA, P. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, London, v. 29, p. 273-284, 1999.

GAUDIN, S.; LOURDIN, D.; FORSSEL, P. M.; COLONNA, P. Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 43, n. 1, p. 33-37, 2000.

GRAY, Morgan. **Evaluation of oxidized rendered protein meals in pet foods**. 2015. Tese de Doutorado. Kansas State University.

GÓMEZ-ESTACA, J.; MONTERO, P.; FERNÁNDEZ-MARTÍN, F.; ALEMÁN, A.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Physical and chemical properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films with added aqueous oregano and rosemary extracts. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1334-1341, 2009.

GÓMEZ-ESTACA, J.; LACEY, A. L. D.; LÓPEZ-CABALLERO, M. E., GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; MONTERO, P. Biodegradable gelatin-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. **Food Microbiology**, v. 27, n. 7, p. 889-896, 2010.

GORDON, A.; CRUZ, A. P. G.; CABRAL, L. M. C.; DE FREITAS, S. C.; TAXI, C. M. A. D.; DONANGELO, C. M.; MATTIETTO, R. A. DE.; FRIEDRICH, M.; MATTA, V. M. DA.; MARX, F. Chemical characterization and evaluation of antioxidant properties of Açaí fruits (*Euterpe oleracea* Mart.) during ripening. **Food chemistry**, v. 133, n. 2, p. 256-263, 2012.

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

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

GU, S. Y., ZHANG, K., REN, J., ZHAN, H. Melt rheology of polylactide/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends. **Carbohydrate Polymers**, v.7, p. 79-85, 2008.

GUIMARÃES, R. D. A. **Avaliação do Índice Peróxidos e Acidez de matérias-primas e de alimentos compostos para animais ao longo do armazenamento**. 2016. Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro.

HEGSTED, D.M.; MCGANDY, R.B., MYERS M.L., STARE F.J.. Quantitative effects of dietary fat on serum cholesterol in man. **The American Journal of Clinical Nutrition**.; 17(5):281-95, 1965.

HELMAN, H. Os bastidores da cor – manual de consulta. **Cromex**, São Paulo, 2004.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 28, n. 1, p.231-240, jan./mar. 2008.

HOQUE, M. S.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties of film from cuttlefish (*Sepia pharaonis*) skin gelatin incorporated with cinnamon, clove and star anise extracts. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1085-1097, 2011.

HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosa/amido: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012, 147p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo – São Carlos, 2012.

HOMMA, A. K. O., NOGUEIRA, O. L., MENEZES, A. J. E. A de., CARVALHO, J. E. U. de, NICOLI, C. M. L., MATOS, G. B de. Açaí: novos desafios e tendências. **Embrapa Amazônia Oriental-Artigo em periódico indexado (ALICE)**, 2006.

HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 291-298, 2009.

JAVIDI, Z.; HOSSEINI, S.F.; REZAEI, M. Development of flexible bactericidal films based on poly(lactic acid) and essential oil and its effectiveness to reduce microbial growth of refrigerated rainbow trout. **LWT – Food Sci. Technol.** 72, 251–260, 2016.

JORGE, R. O.; JORGE, Z. L. C.; ZAMBIAZI, R.; KROLOW, A. Parâmetros físico-químicos de azeites virgem extra" gourmet" variedades comercializados no mercado do Rio Grande do Sul. In: **Embrapa Clima Temperado-Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE FRUTICULTURA, 23., 2014, Cuiabá. Anais... Cuiabá: SBF, 2014.

KECHICHIAN, V.; DITCHFIELD, C.; VEIGA-SANTOS, P.; TADINI, C. C. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 1088-1094, 2010.

KIM, K. M.; LEE, B. Y.; KIM, Y. T.; CHOI, S. G.; LEE, J.; CHO, S. Y. Development of Antimicrobial Edible Film Incorporated with Green Tea. **Food Sci. Biotechnol**, v. 15, n. 3, p. 478-481, 2006.

KOKOSZKA, S.; DEBEAUFORT, F.; HAMBLETON, A.; LENART, A.; VOILLEY, A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 3, p. 503-510, 2010.

LE, T.; MAKI, H.; OKAZAKI, E.; OSAKO, K.; TAKAHASHI, K. Influence of Various Phenolic Compounds on Properties of Gelatin Film Prepared from Horse Mackerel *Trachurus japonicus* Scales. **Journal of food science**, 2018.

LEE, J.; DURST, R. W.; WROLSTAD, R. E. Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: Collaborative study. **Journal AOAC International**, v. 88, n. 5, p. 1269-1278, 2005.

LENQUISTE, S. A.; DA SILVA MARINELI, R.; MORAES, É. A.; DIONÍSIO, A. P.; DE BRITO, E. S.; JUNIOR, M. R. M. Jaboticaba peel and jaboticaba peel aqueous extract shows in vitro and in vivo antioxidant properties in obesity model. **Food research international**, v. 77, p. 162-170, 2015.

LICHTENTHÄLER, R.; RODRIGUES, R. B.; MAIA, J. G. S.; PAPAGIANNPOULOS, M.; FABRICIUS, H.; MARX, F. Total oxidant scavenging capacities of *Euterpe oleracea* Mart.(Acai) fruits. **International journal of food sciences and nutrition**, v. 56, n. 1, p. 53-64, 2005.

LIM, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. **Processing Technologies for poly(lactic acid). Progress in Polymer Science**, v.33, p. 820-852, 2008.

LIMA, A. D. J. B., DUARTE CORRÊA, A., CARVALHO ALVES, A. P., PATTO ABREU, C. M., DANTAS-BARROS, A. M. Caracterização do fruto jabuticaba (*Myrciariacauliflora* Berg) e de suas frações. **Archivos Latino Americanos de Nutricion**, v. 58, n. 4, p. 416-421, 2008.

LIMA JÚNIOR, R. O. **Preparação e caracterização de cola amilácea de babaçu (*Orbignya sp*) com adição de resina melaminaformaldeído**. 2017. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2017.

LIU, H., XIE, F., YU, L., CHEN, L., LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. **Progress in Polymer Science**, v.34, N. 12, p.1348-1368, 2009.

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. **Polymer**, v. 38, n. 21, p. 5401-5406, 1997.

LUGASI, A.; HÓVARI, J.; DWORS CHAK, E. Effect of UV irradiation on lipid peroxidation edible fats. **Acta Alimentaria**. v. 24, n.3, p. 269-276, 1995.

LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (*Citrus limon*) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. **Quimica Nova**, p. 946-949, 2009.

MACHADO, T. R. **Elaboração e avaliação de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e bagaço de cevada**. 2013 56f. Trabalho de conclusão de curso (Química Licenciatura)- Universidade Estadual de Goiás, Anápolis, 2013.

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.

MAISANABA, S., LLANA-RUIZ-CABELLO, M., GUTIÉRREZ-PRAENA, D., PICHARDO, S., PUERTO, M., PRIETO, A. I., CAMEÁN, A. M. New advances in active packaging incorporated with essential oils or their main components for food preservation. **Food Reviews International**, v. 33, n. 5, p. 447-515, 2017.

MALHERBI, N.M. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a base de polímeros de fontes renováveis e polpa de guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*)**. 2015 87p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso Superior de Engenharia de Alimentos). Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS. Laranjeiras do Sul, 2015.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, n. 1, p. 137-156, jan./mar. 2010.

MARQUES, P. T. PÉRÉGO, C. LE MEINS, BORSALI, R. SOLDI, V. Study of gelatinization process and viscoelastic properties of cassava starch: Effect of sodium hydroxide and ethylene glycol diacrylate as cross-linking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 66, p. 396 – 407, 2006.

MATTA JUNIOR, M. D. da; SARMENTO, S. B. S.; SARANTOPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**. 2011, vol.21, n.1, pp. 67-72. 2011.

MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. Sorbitol vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.

MELTON, S.L. Effects of feeds on flavor of red meat: a review. **Journal of Animal Science**, v.68, p.4421–4435, 1990.

MENEZES, E. M. da S.; TORRES, A. T.; SABAA SRUR, A. U.. Valor nutricional da polpa de açai (*Euterpe oleracea Mart*) liofilizada. **Acta Amaz.**, Manaus , v. 38, n. 2, p. 311-316, 2008.

MÉNDEZ, A.I.; FALQUÉ, E. Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. **Food control**, v. 18, n. 5, p. 521-529, 2007.

MIRANDA, D. D.; ARÇARI, D. P.; PEDRAZZOLI, J. JR.; CARVALHO, P.O.; CERUTTI, S. M.; BASTOS, D. H.; RIBEIRO, M.L. Protective effects of mate tea (*Ilex paraguariensis*) on H₂O₂-induced DNA damage and DNA repair in mice. **Mutagenesis**, v. 23, n.4, p. 261–265, 2008.

MOURA, M. H. C.; CUNHA, M. G.; ALEZANDRO, M. R.,; GENOVESE, M. I. Phenolic-rich jaboticaba (*Plinia jaboticaba* (Vell.) Berg) extracts prevent high-fat-sucrose diet-induced obesity in C57BL/6 mice. **Food Research International**, v. 107, p. 48-60, 2018.

MULLER, P. **Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável de amido de pinhão e de mandioca com antioxidantes naturais para uso em manteiga orgânica**. 2016. 170 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2016.

MUSSATTO, S. I., BALLESTEROS, L. F., MARTINS, S., TEIXEIRA, J. A. Extraction of antioxidant phenolic compounds from spent coffee grounds. **Separation and Purification Technology**, 2011, 83, 173-179.

NOBREGA, M. M.; OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BONA, E.; YAMASHITA, F. Effects of the incorporation of saturated fatty acids on the mechanical and barrier properties of biodegradable films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, n. 5, p. 3695-3703, 2012.

OJAGH, S. M.; REZAEI, M.; RAZAVI, S. H.; HOSSEINI, S. M. H. Development and evaluation of a novel biodegradable film made from chitosan and cinnamon essential oil with low affinity toward water. **Food Chemistry**, London, v.122, p.161-166, 2010.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2614-2618, 2012.

OLIVATO, J. B. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-tereftalato para produção de filmes biodegradáveis**. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.

OLIVEIRA, M. P., MARQUES, M. M. M., MAIA, F. E. F., PEREIRA, C. P., DA SILVA, B. B., DE ALMEIDA, L. M., GUEDES, M. I. F. Immunological response in mice immunised via oral route with açai (*Euterpe oleracea* Mart.). **Food and agricultural immunology**, v. 26, n. 1, p. 38-45, 2015.

OLIVEIRA, M. C. de, RAMOS, J. D., PIO, R., GRAÇAS CARDOSO, M. das. Características fenológicas e físicas e perfil de ácidos graxos em oliveiras no sul de Minas Gerais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, n. 1, p. 30-35, 2012.

PARK, J. W.; IM, S. S.; KIM, S. H.; KIM, Y. H. Biodegradable polymer blends of poly (l-lactic acid) and gelatinized starch. **Polymer Engineering & Science**, v. 40, n. 12, p. 2539-2550, 2000.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, n. 1, p. 1-17, 2001.

PEREIRA, D. A.; CRUZ, J. M.; PASEIRO LOSADA, P. Active and intelligent packaging for the food industry. **Food Reviews. International**. v. 28, n.2, p. 146–187, 2012.

PEREDA, M.; AMICA, G.; MARCOVICH, N. E. Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 2, p. 1318-1325, 2012.

PESSANHA, K. L. F. **Elaboração e caracterização físico-química de filmes de amido adicionados de açai (*Euterpe oleracea mart.*) liofilizado**. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2016.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 131 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2013.

PINTO, U. F.; MONTEIRO, E. E. Efeito da massa molar e do teor de poliuretano nas propriedades mecânicas de misturas poli (metacrilato de metila)/poliuretano. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 156-162, 2005.

PINHEIRO, A. C., CERQUEIRA, M. A., SOUZA, B. W. S., MARTINS, J., TEIXEIRA, J. A., VICENTE, A. A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim de Biotecnologia, Braga**, v. 85, p. 18-28. 2010.

PRISTOURI, G.; BADEKA, A.; KONTOMINAS, M. G. Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. **Food control**, v. 21, n. 4, p. 412-418, 2010.

PORTINHO, J. A.; ZIMMERMANN, L. M.; BRUCK, M. R. Efeitos Benéficos do Açai. **International Journal of Nutrology**, v. 5, n. 1, p. 15-20, 2012.

QUILES, J.L.; RAMÍRES-TORTOSA, C.; YAQOOB, P. Chemical composition, Types and Characteristics of Olive Oil. **Olive Oil and Health**. Londos: CABI, 2006.

RAMALHO, V. C.; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em óleos, gorduras e alimentos gordurosos. **Química Nova**, São José do Rio Preto - SP, v. 29, n. 4, p.755-760, dez. 2005.

RAQUEZ, J. M. NABAR, Y. SRINIVASAN, M. SHIN, B. Y. NARAYAN, R. DUBOIS, P. Maleated thermoplastic starch by reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p.159 – 169, 2008.

RAVELLI, D. **Estabilidade oxidativa de óleo de soja adicionado de extratos de especiarias: correlação entre parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial**. 2011. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz", Piracicaba, 2011.

REYNERTSON, K. A. **Phytochemical analysis of bioactive constituents from edible Myrtaceae fruits**. 2007. 141 f. Tese de Doutorado. Universidade de Nova York, 2007.

REIS, L. C. B. **Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca incorporados com polpa de manga e extrato de erva-mate, e seu efeito na preservação de alimentos**. 2011. 153 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2011.

REISCHE, D. W.; LILLARD, D.A.; EITENMILLER, R.R. Antioxidants. In: AKON, C.; MIN, D.B. (Ed.). **Food lipids: chemistry, nutrition and biotechnology**. New York: Marcel Dekker, 2002.

REN, J.; FU, H.; REN, T.; YUAN, W. Preparation, characterization and properties of binary and ternary blends with thermoplastic starch, poly (lactic acid) and poly (butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate polymers**, v. 77, n. 3, p. 576-582, 2009.

REZAIRE, A.; ROBINSON, J. C.; BERAU, D.; VERBAERE, A., SOMMERER, N.; KHAN, M. K.; FILS-LYCAON, B. Amazonian palm *Oenocarpus bataua* ("patawa"): Chemical and biological antioxidant activity–Phytochemical composition. **Food chemistry**, v. 149, p. 62-70, 2014.

RIAZ, A.; LEI, S.; AKHTAR, H. M. S.; WAN, P.; CHEN, D.; JABBAR, S.; ABID, M.; HASHIM, M. M.; ZENG, X. Preparation and characterization of chitosan-based antimicrobial active food packaging film incorporated with apple peel polyphenols. **International journal of biological macromolecules**, v. 114, p. 547-555, 2018.

RIBEIRO, E. P. SERAVALLI, E. A. G. **Química de Alimentos**. São Paulo, Edgard Blücher, 2ª ed., 2007.

RIGO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes comestíveis**. 2006. 130f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Departamento de Ciências Agrárias, URI, Erechim, 2006.

ROCHA, G. O., FARIAS, M. G., DE CARVALHO, C. W. P., ASCHERI, J. L. R., GALDEANO, M. C. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**. vol.24, n.5, pp. 587-595, 2014.

RODRIGUES, D. C., RIBEIRO, H. L., CÁCERES, C. A., AZEREDO, H. M. Propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis à base de goma de cajueiro com influência de amido de mandioca e cera de carnaúba. In: 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - 12º CBPol, 2013, Florianópolis. **Anais do 12º Congresso Brasileiro de Polímeros - 12º CBPol**, 2013.

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

ROSA, D. S. GUEDES, C. G. F. PEDROSO, A. G. CALIL, M. R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly(ϵ – caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 663 – 670, 2004.

ROSENTHAL, A. **Tecnologia de alimentos e inovação: tendências e perspectivas**. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2008. 193 p.

RUFINO, M. D. S. M., ALVES, R. E., DE BRITO, E. S., DE MORAIS, S. M., SAMPAIO, C. D. G., PÉREZ-JIMENEZ, J., SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre ABTS^{o+}. **Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico**, 2007.

RUFINO, M. S. M.; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F.; MANCINI-FILHO, J. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, Kidlington, v. 121, p. 996-1002, 2010.

SANTOS J. H. de P.; BECKER, E. M. Estudo da ação de alimentos com potencial antioxidante na proteção contra a oxidação do ferro. In: SALÃO INTERNACIONAL DE ENSINO, PESQUISA E EXTENSÃO, 2011, Rio Grande do Sul. **Anais**: [s.n], 2011. v. 3.

SANTOS, A.M.P.; YOSHIDA, C.M.P. **Técnico em alimentos: Embalagens**. Recife: UFRPE, 2011.

SARMENTO, A. L. S. da C. **Elaboração e Caracterização de biofilmes a partir de gelatina reticulada**. 1999. 149 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.

SCAPIM, M. R. da S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) produzidos por extrusão**. 2009. 139 f. Tese (Doutorado) - Curso de Ciência de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, PR, 2009.

SCHAICH, K. M. Analysis of lipid and protein oxidation in fats, oils, and foods. In: **Oxidative stability and shelf life of foods containing oils and fats**. 2016. p. 1-131.

SÁNCHEZ-MORENO, C. Compuestos polifenólicos: estructura y clasificación. Presencia en alimentos y consumo. Biodisponibilidad y metabolismo. **Alimentaria**, n. 329, p. 19-27, 2002.

SILVA, F. A.; BORGES, M. F. M.; FERREIRA, M. A. Métodos para avaliação do grau de oxidação lipídica e da capacidade antioxidante. **Química Nova**, v. 22, n. 1, p. 94-103, 1999.

SIMÕES, C.M.O. **Farmacognosia, da planta ao medicamento**. Porto Alegre: Editora da Universidade UFRGS/UFSC, 2001. 821 p.

SHAHIDI, F. **Antioxidants in food and food antioxidants**. Nahtung, 44(3): 158163, 2000.

SHAH, S., MADDINENI, S., LU, J., REPKA, M. A. Melt extrusion with poorly soluble drugs. **International journal of pharmaceutics**, v. 453, n. 1, p. 233-252, 2013.

SHANKAR, S.; RHIM, J. W. Tocopherol-mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial PBAT/silver nanoparticles composite films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 72, p. 149-156, 2016.

SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 28, n. 01, p. 79-88, jan./mar. 2007.

SHIRAI, M.A. **Desenvolvimento de materiais biodegradáveis a base de amido e poli(ácido láctico) produzidos por extrusão termoplástica**. 151 f. Tese (Doutorado em Ciência de alimentos) -Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2013.

SILVA, C. M. G.; BRAGA, M. A.; SOBRAL, V. R. V.; MARTINEZ, C. A. R.; CARVALHO, P. O. Avaliação da atividade antioxidante *in vitro* dos chás mate e verde antes e após a biotransformação por lipases. **Alimentos e Nutrição Araraquara**, v. 23, n. 4, p. 661 – 669, 2012.

SILVA, E. M. da. **Produção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido de pinhão**. 2011. 37 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

SILVA, F. de S.; AZEVEDO, C. A. V. Principal Components Analysis in the Software Assisat-Statistical Attendance. In: WORLD CONGRESS ON COMPUTERS IN AGRICULTURE, 7, Reno-NV-USA: American Society of Agricultural and Biological Engineers, 2009.

SILVA, L.T. **Eficácia da atividade antioxidante e caracterização de embalagens ativas biodegradáveis formuladas com amido de mandioca e derivados de cacau e café**. 2009. 148f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimento) – Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, Salvador, BA.

SKREDE, G.; WROLSTAD, R. E.; LEA, P.; ENERSEN, G. Color stability of strawberry and blackcurrant syrups. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 172-177, 1992.

SOARES, N. F. F.; RUTISHAUSER, D. M.; MELO, N.; CRUZ, R. S.; ANDRADE N. J. Inhibition of microbial growth in bread through active packaging. **Packaging Technology and Science**, v. 15, p. 129-132, 2002.

SOBRAL, P. J. A.; GARCÍA, F. T.; HABITANTE, A. M. Q. B.; MONTERREY-QUINTERO, E.S. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nylo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.39, n.3, p.255-262. 2004.

SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F.C.; HUBINGER, M.D.; ROQUES, M.A. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. **Food Hydrocolloids**, v.15, p.423-432, 2001.

SOTHORNVIT, R.; OLSEN, C.W.; MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Tensile properties of compression-molded whey protein sheets: Determination of molding condition and glycerol-content effects and comparison with solution-cast films. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.855-860, 2007.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on oxygen permeability of lactoglobulina films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Washington, v.48, n.12, p.:6298-6302, 2000.

SOUZA, C. O. de. **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 (Mestrado), Universidade Federal da Bahia, 2010.

SOUZA, C. O. de; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. **Quim. Nova**, Salvador, v. 35, n. 2, p.262-267, ago. 2012.

SOUZA, F.T.; MARGARITES, A.C.; COLLA, L.M.; COSTA, J.A.V.; BERTOLIN, T. Avaliação do potencial antioxidante da ficocianina em sistema lipídico óleo de soja e azeite de oliva. **Alimentos e Nutrição**, v.17, n.3, p.275-279, jul./set. 2006.

SOUZA, R.; ANDRADE, C. Investigation of the gelatinization and extrusion processes of corn starch. **Advances in Polymer Technology**, v. 21, p. 17-24, 2002.

SOUZA, S. M. A.de. **Elaboração e caracterização de filmes comestíveis biodegradáveis a base de proteínas miofibrilares de origem bovina**. 2001. 224 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2001.

STOLL, L.; COSTA, T. M. H.; JABLONSKI, A.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A D. O. Microencapsulation of anthocyanins with different wall materials and its application in active biodegradable films. **Food and bioprocess technology**, v. 9, n. 1, p. 172-181, 2016.

STOLL, L.; SILVA, A. M. D.; IAHNKE, A. O. E. S.; COSTA, T. M. H.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. D. O. Active biodegradable film with encapsulated anthocyanins: Effect on the quality attributes of extra-virgin olive oil during storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 6, p. e13218, 2017.

SWAIN, T.; HILLIS, W. E. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. I.—The quantitative analysis of phenolic constituents. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, n. 1, p. 63-68, 1959.

TALÓN, E.; TRIFKOVIC, K. T.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Release of polyphenols from starch-chitosan based films containing thyme extract. **Carbohydrate polymers**, v. 175, p. 122-130, 2017.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J. Effects of plasticizers on the structure and properties of starch-clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Oxio de Mesquita Filho”, São José do Rio Preto, 2007.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Influence of process conditions on the physicochemical properties of açai (*Euterpe oleraceae* Mart.) powder produced by spray drying. **Journal of Food Engineering**, v. 88, n. 3, p. 411-418, 2008.

TONON, R. V.; BRABET, C.; HUBINGER, M. D. Anthocyanin stability and antioxidant activity of spray-dried açai (*Euterpe oleracea* Mart.) juice produced with different carrier agents. **Food Research International**, v. 43, n. 3, p. 907-914, 2010.

ULIANA, C.. **Extração e caracterização do óleo da semente de guabiroba (*campomanesia xanthocarpa* o. Berg) e avaliação da qualidade durante o armazenamento**. 2017. 65 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2017.

VEIGA-SANTOS, P.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C.C. Development and evaluation of a novel pH indicator biodegradable film based on cassava starch. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 120, p. 1.069-79. 2011.

WURZBURG, O. B. Modified starches: properties and uses. Boca Raton, FL: CRC Press, 1986.

YAM, K.L.; TAKHISTOV, P.T.; MILTZ, J. Intelligent packaging: concepts and applications. **Journal of Food Science**, v.70, n.1, p.R1-R10, 2005.

YOUNAN, F. F. ; MATTOS, M. ; ROMANI, V. ; MARTINS, V. G. Efeito da adição de dois diferentes óleos essenciais em filmes biodegradáveis de amido e proteína. In: XXVI Congresso regional de iniciação científica e tecnológica em engenharia – CRICTE 2014, Alegrete. **Anais do XXVI Congresso regional de iniciação científica e tecnológica em engenharia – CRICTE 2014**.

YAMAGUCHI, K. K. L. de., PEREIRA, L. F. R., LAMARÃO, C. V., LIMA, E. S., VEIGA-JUNIOR, V. F. da. Amazon acai: chemistry and biological activities: A review. **Food Chemistry**, v. 179, p. 137-151, 2015.

ZANELA, J.; REIS, M. O.; DIAS, A. P.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Laminados biodegradáveis de blendas de amido de mandioca e poli (vinil álcool): efeito da formulação sobre a cor e opacidade. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 25, n. 3, p. 326-329, 2015.

ZANELA, J. **Blendas poliméricas de amido e poli (vinil álcool) – PVA: efeitos do tipo de PVA, amidos modificados e uso de fibras no desenvolvimento de materiais biodegradáveis**. 2016. 205f.. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2016.

ZEHETMEYER, G. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens ativas compostas de PBAT com incorporação de nisina**. 2016. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, 2016.

ZEHETMEYER, G., MEIRA, S. M. M., SCHEIBEL, J. M., OLIVEIRA, R. V. B. de., BRANDELLI, A., SOARES, R. M. D. Influence of melt processing on biodegradable nisin-PBAT films intended for active food packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 13, 2016.

ZEHETMEYER, G.; MEIRA, S. M. M.; SCHEIBEL, J. M.; SILVA, C. D. B. da; RODEMBUSCH, F. S.; BRANDELLI, A.; SOARES, R. M. D. Biodegradable and antimicrobial films based on poly (butylene adipate-co-terephthalate) electrospun fibers. **Polymer Bulletin**, v. 74, n. 8, p. 3243-3268, 2017.

ZETTY ARENAS, A. M. **Filme biodegradável à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH**. 2005. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

8 ANEXOS

**CERTIFICADO DE ANÁLISE**

PRODUTO	541 - AÇAÍ SOLÚVEL
LOTE	740617
DATA DE FABRICAÇÃO	06/2017
VALIDADE	06/2019
CLIENTE	Naiane Miriam Malherbi
QUANTIDADE	2 kg
NOTA FISCAL	3304
DATA DE EMISSÃO	21/08/2017

ANÁLISES	PADRÃO	RESULTADOS
CARACTERÍSTICAS ORGANOLÉPTICAS		
Aspecto (25°C)	Pó fino higroscópico	Pó fino higroscópico
Cor	Rosa escuro	Rosa escuro
Odor	Característico	Característico
Sabor	Característico	Característico
CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS¹		
Densidade (25°C) (g/cm ³)	0,700 ± 0,200	0,600
pH (25°C) (sol. 1%)	4,00 ± 1,00	3,48
Solubilidade em água	Solúvel	Solúvel
CARACTERÍSTICAS MICROBIOLÓGICAS²		
Bactérias aeróbias totais (UFC/g)	≤ 1x10 ³	Conforme
Bolores e leveduras (UFC/g)	≤ 1x10 ³	Conforme
<i>Salmonella</i>	Ausência	Conforme
<i>B.cereus</i> (UFC/g)	≤ 1x10 ³	Conforme

¹ Farm. Bras. IV, 1998.

² Kits Newplus, fabricados pela empresa Newprov Produtos para Laboratório Ltda.

Referências:

CTFA. *Microbiology Guidelines*, 1993.

FDA. *Microbiological methods for cosmetics*, 1992.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *Manual de análises microbiológicas de cosméticos do INCQS/FIOCRUZ*.


ANA CAROLINA WINKLER HEEMANN
Farmacêutica Industrial CRF-PR 12180