

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA**

AMANDA CRISTINA PADILHA

**PRODUÇÃO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL A BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA E GELATINA PARA APLICAÇÃO EM
PRODUTOS ALIMENTÍCIOS**

**FRANCISCO BELTRÃO
2019**

AMANDA CRISTINA PADILHA

**PRODUÇÃO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL A BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA E GELATINA PARA APLICAÇÃO EM
PRODUTOS ALIMENTÍCIOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2, do Curso de Engenharia Química do Departamento Acadêmico de Engenharia Química - DAENQ - da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Químico

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Ana Paula Romio

Coorientador: Prof.^o Dr.^o Claiton Z. Brusamarello

Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Larissa C. Bertan

FRANCISCO BELTRÃO
2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

AMANDA CRISTINA PADILHA

**PRODUÇÃO DE EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL A BASE DE
AMIDO DE MANDIOCA E GELATINA PARA APLICAÇÃO EM
PRODUTOS ALIMENTÍCIOS**

Trabalho de Conclusão de Curso de
Graduação em Engenharia Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Data de aprovação: 04/07/2019

Prof.^a Dr.^a Ana Paula Romio.
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof.^a Dr.^a Ivane Benedetti Tonial
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR

Prof.^a Dr.^a Larissa C. Bertan
Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

A folha de aprovação assinada encontra-se na coordenação do curso.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus que sempre se faz presente em minha vida!

Agradeço a minha mãe Alexandra pelos sacrifícios que se submeteu para que eu concluísse a minha graduação e nunca mediu esforços para dar o melhor de si como mãe e amiga. A meu irmão Otávio e meu padrasto Volnei, por serem meu porto seguro, paz e força sempre. Gratidão, respeito e amor são os sentimentos dedicados a vocês.

Agradeço ao meu pai Cristiano por sempre me dar suporte, por sempre estar ao meu lado e por me instigar sempre a descobrir coisas novas. A meus irmãos Giovana, Giuliana, Lucas e minha madrasta Luciene por estarem sempre vibrando junto a cada conquista durante a graduação.

Aos meus avós, Kiko, Diles e Elza por serem de longe meus maiores torcedores, os que me fazem sentir cada vez mais amada e que me esperam sempre de braços abertos. Vocês são meus exemplos de dedicação na vida.

Quero agradecer a minha orientadora Prof^a Dr^a Ana Paula Romio que ensinou cada parte da pesquisa, por ser a mãe científica e por ter a paciência de sempre. Gratidão por ser sua aluna e poder compartilhar do seu conhecimento. Aos meus coorientadores Prof^a Dr^a Larissa Canhas Bertan e Prof^o Dr^o Claiton Zanini Brusamarello por aceitarem esse desafio e estarem dispostos a ajudar no que precisasse neste trabalho.

Aos meus amigos, Liziane, Luma, Ana, Stephani, Arnaldo, Gabriel, Joel, Gisele e Gabriela por estarem enfrentando todos esses longos anos de graduação comigo e fazendo que tudo isso se tornasse mais divertido e fácil. Ao restante dos meus amigos que sempre estavam dando aquela força quando tudo ficava difícil. Gratidão demais por ter a amizade de vocês!

A Universidade, aos professores, e aos os técnicos de laboratório da COEXP por sempre auxiliarem durante todo o período dedicado as atividades experimentais do trabalho e a Luana e Prof^a Dr^a Ivane, por compartilhar de seu conhecimento para auxiliar nas análises.

Por fim, agradeço a todos que auxiliaram nesta jornada da graduação direta ou indiretamente e que me fizeram ser uma pessoa melhor compartilhando de suas experiências e ensinamentos.

RESUMO

A utilização das embalagens vêm sendo alvo de inúmeras pesquisas nas últimas décadas. A cada dia novas tecnologias estão sendo desenvolvidas com o intuito de aperfeiçoar a produção de materiais que sejam biodegradáveis. A produção destas embalagens destaca-se como uma alternativa para a redução dos impactos provocados pelo uso de polímeros não-degradáveis. Um dos biopolímeros mais estudados devido à abundância e baixo custo é o amido de mandioca. Muitas pesquisas estão sendo realizadas para reduzir a hidrofobicidade a partir de misturas entre amido e diferentes polímeros como alginato, álcool polivinílico e gelatina. A gelatina é um polímero, hidrocolóide de alta solubilidade em água, porém, produz filmes com boa resistência mecânica. Para a produção dos filmes biodegradáveis, além do amido e proteínas, pode-se utilizar na formulação polióis, como o glicerol, que atuam como plastificante das moléculas de amido, alterando a flexibilidade dos filmes. A incorporação de substâncias antioxidantes em filmes representa um caminho promissor na síntese de embalagens ativas. O açaí (*Euterpe oleraceae Martius*) tem atraído muita atenção devido ao seu valor nutricional, como alto teor de antocianinas, bem como atividades antioxidante e anti-inflamatória, sendo assim, um potencial candidato a ser utilizado nas embalagens ativas. O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma embalagem biodegradável ativa utilizando amido de mandioca e gelatina bovina com a incorporação do extrato de açaí (*Euterpe oleraceae Martius*), realizar a caracterização das embalagens produzidas e utilizá-las como possível indicador de qualidade de alimentos. As embalagens foram produzidas pela técnica de *casting* fixando as quantidades de amido, gelatina e glicerol e variando a concentração de extrato de açaí. A caracterização das embalagens foi por meio das análises visuais e táteis, à espessura, permeação ao vapor de água (PVA), à resistência à tração (RT), à porcentagem de alongação (ELO), à estabilidade térmica (DSC), à opacidade, à umidade (UM), à solubilidade em água (SOL), à cor, à microestrutura (MEV), Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) e identificar possíveis mudanças na coloração da embalagem quando submetida a diferentes valores de pH. Por fim, determinar a atividade antioxidante do extrato de açaí e da embalagem ativa. Foi possível o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis compostas de amido de mandioca, gelatina, glicerol e extrato de açaí (EAÇ) (0,25, 0,50 e 0,75 g). A incorporação do EAÇ, provocou aumento da espessura, PVA, SOL, UM e opacidade em todas as formulações. Os valores de RT e ELO diminuíram, mostrando que os filmes se tornaram menos rígidos. As embalagens ativas sofreram alterações de coloração em pH ácido, passando de tons roxo para tons avermelhados. As análises antioxidantes comprovaram que o extrato de açaí possui alta capacidade antioxidante, entretanto, os valores das embalagens ficaram inferiores a literatura. A análise de DSC das embalagens comprovou a elevada resistência a altas temperaturas e conseqüentemente a estabilidade do material. Pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho podem ser úteis para futuros estudos e aplicações em produtos alimentícios, pois se mostrou com boas propriedades mecânicas, alterações na coloração conforme pH e elevada resistência a temperaturas.

Palavras Chaves: Extrato de açaí. Filme de amido termoplástico e gelatina. Atividade antioxidante.

ABSTRACT

The packaging use has been target of countless researches in the last decades. Each day newer technologies are being developed in order to perfect the biodegradable materials production. The production of these kinds of packaging stands out as an alternative to reduce the impacts caused by use of non-degradable polymers. One of the most studied biopolymers is the cassava starch due to its low cost and abundance. Many researches are being conducted to reduce the hydrophilicity from mixtures of starch and different polymers such as alginate, polyvinyl alcohol and gelatin. The gelatin is a polymer, Hydrocolloid of high solubility in water, but it produces films with good mechanical resistance. For the biodegradable films production, besides starch and proteins, polyols can be used in its formulation, such as glycerol, that act as a plasticizer of the starch molecules, changing the films flexibility. Annexation of antioxidants substances in films represents a promising path in the synthesis of active packaging. The açai (*Euterpe oleraceae Martius*) has attracted a lot of attention because of his nutritional value, with high content of anthocyanin in addition to is antioxidant and anti-inflammatory activity, what makes it a potential candidate for use in active packaging. The purpose of this paper was to develop an active biodegradable packaging using cassava starch and bovine gelatin with the annexation of açai (*Euterpe oleraceae Martius*) extract; characterize the packaging made and use it as an indicator for food quality. The *casting* technique was used to produce the packaging by setting the quantities of starch, gelatin and glycerol and varying the concentration of açai extract. The characterization was made by visual and tactile analysis, to thickness, permeation of water vapor (PVA), to traction resistance (RT), to elongation percentage (ELO), to thermic stability (DSC), to opacity, to humidity (UM), to water solubility, to color, to microstructure (MEV) and Fourier transform mid infrared spectroscopy (FTIF) and identify changes in the packaging color when submitted to different values of pH. Lastly, determine the antioxidant activity of the açai extract and the active packaging. It was possible to develop biodegradable packaging from cassava starch, gelatin, glycerol and açai extract (EAÇ) (0,25, 0,50, 0,75 g). The açai extract incorporation increased the thickness, PVA, SOL, UM and opacity in all formulations. RT and ELO values decreased, showing that the films became less rigid. The active packaging suffered color alterations in acid pH, going from a purple tone to a reddish tone. The antioxidant analysis prove that the açai extract is highly antioxidant, but for the packaging the values were lower than the literature. The packaging analysis for DSC proved the material resistance for high temperatures and consequently the material's stability. It is possible to conclude that the results from this paper can be useful for future works and for food related applications, because it showed good mechanical properties, color alteration due the pH and great temperature resistance

Key Words: Açai extract. Thermoplastic Starch Film. Antioxidant Activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura química da amilose e da amilopectina	17
Figura 2 – As mudanças estruturais que ocorrem nas antocianidinas com a variação do pH	24
Figura 3 – Opacidade das embalagens produzidas	37
Figura 4 - Amostras das embalagens produzidas sem variação do pH	38
Figura 5 – Amostras das embalagens submetidas a meio ácido	40
Figura 6 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do extrato de açaí	41
Figura 7 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das ATP/GEL/0,75AÇ com a mistura física dos componentes da matriz	42
Figura 8 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das ATP/GEL/0,75AÇ com o extrato de açaí	43
Figura 9 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das embalagens produzidas	44
Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem branca	46
Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem ativa ATP/GEL/0,25AÇ	46
Figura 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem ativa ATP/GEL/0,5AÇ	47
Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem ativa ATP/GEL/0,75AÇ	47
Figura 14 - Calorimetria exploratória diferencial das ATP/GEL/0,75AÇ com a mistura física dos componentes da matriz	49
Figura 15 - Calorimetria exploratória diferencial das embalagens produzidas	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Formulações empregadas na produção das embalagens ativas (quantidade em 100 mL de água)	25
Tabela 2 – Espessura, solubilidade em água, umidade e permeação ao vapor d'água das embalagens produzidas	31
Tabela 3 - Propriedades mecânicas das embalagens produzidas.	34
Tabela 4 - Valores de luminosidade (L*), croma a* e b* das embalagens produzidas antes e após imersão em meio ácido	39
Tabela 5 - Compostos fenólicos totais do extrato de açaí, da embalagem branca e ATP/GEL/0,75AÇ	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1	EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES	14
3.2	MATÉRIAS-PRIMAS DA EMBALAGEM	16
3.2.1	Amido de mandioca	16
3.2.2	Gelatina	18
3.2.4	Extrato de Açaí	20
3.3	ANTIOXIDANTES	21
3.3.1	ANTOCIANINAS	23
4	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS	25
4.1	MATERIAIS	25
4.2	Elaboração da embalagem ativa	25
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS ATIVAS	26
4.3.1	Espessura	26
4.3.2	Solubilidade em água (SOL) e Umidade	26
4.3.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	27
4.3.4.	Resistência à tração (RT) e alongação na ruptura (ELO)	28
4.3.5	Opacidade	28
4.3.6	Avaliação de cor em diferentes pH	28
4.3.7	Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier	29
4.3.8	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	29
4.3.9	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
4.3.10	Compostos fenólicos totais do extrato e da embalagem	29
4.3.11	Capacidade antioxidante do extrato de açaí e da embalagem ativa	30
4.3.12	Análise estatística	30
5.	RESULTADOS	31
5.1	Espessura	31
5.2	Solubilidade em água e umidade	32
5.3	Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	33
5.4	Resistência à tração (RT) e alongação na ruptura (ELO)	34

5.5	Opacidade	36
5.6	Teste por colorímetro de variação de pH	38
5.7	Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier	41
5.8	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	45
5.9	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	48
5.10	Compostos fenólicos totais do extrato e das embalagens	51
5.11	Capacidade antioxidante do extrato de açaí e da embalagem ativa	52
6.	CONCLUSÃO	54
	REFERÊNCIAS	57

1 INTRODUÇÃO

A utilização das embalagens vêm sendo alvo de inúmeras pesquisas nas últimas décadas. Neste sentido, cada dia mais novas tecnologias estão sendo desenvolvidas com o intuito de aperfeiçoar a produção de materiais que sejam biodegradáveis e que atendam à demanda dos consumidores, que estão mais exigentes por qualidade e segurança alimentar, sem desconsiderar as questões ambientais (BITENCOURT, 2013). A produção destas embalagens destaca-se como uma alternativa para a redução dos impactos provocados pelo uso de polímeros não-degradáveis, devido ao fato de poderem ser produzidos a partir de materiais renováveis como proteínas e polissacarídeos (PETRIKOSKI, 2013).

Os filmes obtidos por biopolímeros podem compor um sistema de embalagens, ou serem adicionados em formulações contendo polímeros sintéticos para diminuir custos e aumentar sua disponibilidade para aplicações comerciais (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; OLIVEIRA FARIA *et al.*, 2012). Um dos biopolímeros mais estudados devido à abundância e baixo custo é o amido de mandioca. Além disso, ele exibe propriedade termoplástica quando é adicionado na formulação um plastificante, como o glicerol ou sorbitol.

Entretanto, essas embalagens são materiais com limitações para aplicações, pelo fato de que as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) não são adequadas ou podem se alterar conforme a umidade ambiente, devido ao efeito plastificante da água (BERTAN, 2008), sendo essas propriedades geralmente inferiores às dos polímeros sintéticos. Nesse sentido, muitas pesquisas estão sendo realizadas para reduzir a hidrofobicidade a partir de misturas entre amido e diferentes polímeros como alginato, álcool polivinílico e gelatina (BERTAN, 2008; BRANDELERO; ALMEIDA; ALFARO, 2015; FAKHOURI *et al.*, 2015).

A gelatina é um polímero, hidrocolóide de alta solubilidade em água, porém, produz filmes com boa resistência mecânica. Observa-se comumente que bioplásticos elaborados com gelatina são resistentes, transparentes e de fácil manuseio (BERTAN, 2008). As embalagens elaboradas com a blenda de amido e gelatina no trabalho de Fakhouri *et al.* (2015) apresentaram melhores propriedades mecânicas conforme a concentração da gelatina aumentou nos filmes produzidos.

Para a produção dos filmes biodegradáveis, além do amido e proteínas, pode-se utilizar na formulação polióis, como o glicerol, que atuam como plastificante das

moléculas de amido, alterando a flexibilidade dos filmes devido à habilidade de reduzir as ligações de hidrogênio, quando estas existem, entre as cadeias dos polímeros e, desta forma, interferir nos espaços moleculares (MALI *et al.*, 2002).

A incorporação de substâncias antioxidantes em filmes representa um caminho promissor na síntese de embalagens ativas. 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, sendo de grande importância para a indústria alimentícia (FANG *et al.*, 2017). Recentemente, o açaí (*Euterpe oleraceae Martius*) tem atraído muita atenção devido ao seu valor nutricional, como alto teor de antocianinas, bem como atividades antioxidante (KANG *et al.*, 2011), sendo assim, um potencial candidato a ser utilizado nas embalagens ativas. Pessanha (2016) elaborou embalagens ativas à base de amido de mandioca e açaí liofilizado obtidos pela técnica de *casting*. O autor verificou que a adição do açaí nos filmes apresentou uma alta capacidade antioxidante (150,70 $\mu\text{mol Trolox}$), pois as antocianinas presentes tiveram uma alta interação com as moléculas de amido.

Além disso, o extrato de açaí é um componente que tem despertado interesse também na produção de embalagens inteligentes. Esse tipo de embalagem avalia a qualidade e/ou segurança do alimento embalado e transmite esta informação, diferente de uma embalagem convencional (LUCHESE, 2018). Nas embalagens inteligentes, geralmente, é inserido algum tipo de sensor capaz de comunicar uma informação visual ao consumidor, como mudança, aparecimento ou até desaparecimento de cor. Nesse sentido, diferentes sensores naturais vêm sendo estudados, como a clorofila e as antocianinas. As antocianinas correspondem a uma classe de compostos capazes de mudar de coloração ao serem submetidos a diferentes valores de pH, podendo ser encontradas em diversos frutos e flores.

O presente trabalho teve por objetivo desenvolver uma embalagem biodegradável ativa, utilizando polímeros naturais como o amido de mandioca e gelatina bovina, e promover a incorporação do composto antioxidante do extrato de açaí. Além disso, caracterizar as embalagens produzidas para futura aplicação em alimentos e reconhecer possíveis mudanças de coloração com variações de pH nas embalagens.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma embalagem biodegradável ativa utilizando amido de mandioca e gelatina bovina com a incorporação do extrato de açaí (*Euterpe oleraceae Martius*), além de caracterizar a embalagem produzida, reconhecer possíveis mudanças de coloração com variações de pH nas embalagens e determinar a capacidade antioxidante do material.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Com intuito de se alcançar o objetivo geral proposto anteriormente, os seguintes objetivos específicos podem ser referidos:

- Determinar a atividade antioxidante do extrato de açaí e da embalagem.
- Definir a formulação para obtenção das embalagens biodegradáveis a partir do amido de mandioca e da gelatina.
- Incorporar na matriz biopolimérica diferentes concentrações de extrato de açaí.
- Caracterizar as embalagens biodegradáveis produzidas quanto à espessura, permeação ao vapor de água (PVA), à resistência à tração (RT), à porcentagem de alongação (ELO), à estabilidade térmica (DSC), à opacidade (OP), à umidade, à solubilidade em água, à cor, à microestrutura (MEV) e Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR).
- Identificar possíveis mudanças na coloração da embalagem quando submetida a diferentes valores de pH.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES

Há alguns anos, as embalagens convencionais nos alimentos exerciam somente a função de *marketing* e de proteção passiva (BERTAN, 2008). Atualmente, esse conceito de embalagem está se modificando e perdendo espaço para as embalagens ativas e inteligentes. Esses tipos de embalagens interagem e promovem o aumento da vida de prateleira do produto, incorporando também substâncias de interesse. Além disso, tem a função de assegurar qualidade e proporcionar maiores informações aos consumidores sobre o estado atual do produto, quando comparadas às embalagens convencionais (BRAGA; PERES, 2010).

As embalagens ativas têm sido cada vez mais utilizadas em uma variedade de produtos, como pães, pizzas, massas frescas, queijos, carnes, frutas, legumes entre outros para conservação (MALHERBI, 2018). Cada um desses produtos possui mecanismos diferentes de deterioração, sendo necessário seu conhecimento para que se possa selecionar a embalagem ativa adequada a cada produto aplicado (VERMEIREN *et al.*, 1999).

Os compostos ativos que estão sendo normalmente incorporados ao material da embalagem são substâncias bactericidas, antioxidantes, antiemectantes, antimicrobianas, enzimas, entre outros (SANTOS; YOSHIDA, 2011). Nesse sentido, diversos estudos vêm sendo realizados a respeito da utilização de embalagens com propriedades antioxidantes (LUCHESE, 2018; MAISANABA *et al.*, 2017; MÜLLER, 2016). A elaboração dessas embalagens 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). Baseado nisso, 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 nos últimos anos (RAVELLI, 2011).

Dantas e colaboradores (2015) elaboraram filmes antioxidantes a base de amido de mandioca, plastificados com glicerol e incorporados com polpa de frutas tropicais como fonte de compostos ativos incorporados. A incorporação de 20% (m/m) da polpa de manga inibiu significativamente ($p > 0,05$) a oxidação do azeite de dendê

embalado, quando comparado com as demais formulações e com os controles, permitindo assim a sua utilização como embalagem ativa e antioxidante.

Machado e colaboradores (2012), desenvolveram filmes com extrato de erva-mate como composto antioxidante, incorporados à matriz de amido de mandioca plastificada com glicerol. Os resultados deste estudo comprovam que a utilização do extrato de erva mate é viável e também possibilita que o material seja aplicado como embalagem para evitar a oxidação de produtos lipídicos. Além disso, a incorporação desse aditivo natural não altera as propriedades de barreira e mecânicas, permitindo assim a sua utilização como embalagem ativa antioxidante com propriedades mecânicas melhoradas.

As embalagens inteligentes destacam-se por oferecer vantagens, pois possuem a habilidade de monitorar as condições dos alimentos, tendo como componentes os sensores e indicadores que sinalizam o resultado dessa medição pelo consumidor (PEREIRA, 2017; LUCHESE, 2018). O papel das embalagens inteligentes é justamente indicar uma mudança de pH ao consumidor, através de pigmentos presentes no material de embalagem, que são sensíveis a mudanças desta propriedade, traduzindo-as em alterações da coloração (REBELLO, 2009; YOSHIDA *et al.*, 2014).

Os indicadores naturais como as antocianinas presentes em alimentos como no repolho roxo, extrato de uva, extrato de açaí, etc., já estão sendo utilizados nesses materiais biodegradáveis produzidos (YOSHIDA *et al.*, 2014; MALHERBI, 2018; SILVA-PEREIRA *et al.*, 2015). No trabalho de Silva-Pereira e colaboradores (2015), os autores elaboraram um sistema para monitorar mudanças na coloração com alterações do pH utilizando como base quitosana, amido de milho e extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea var. capitata*). O filme apresentou resposta sensível à variação do pH, permitindo detectar essas mudanças conforme a deterioração do alimento.

Luchese (2018) produziu embalagens ativas e inteligentes utilizando amido de mandioca e incorporação de resíduo de mirtilo como antioxidante e indicador de alterações de coloração com pH. A autora destacou o uso potencial desses filmes como indicadores de mudança de pH após imersão em diferentes soluções tampão, e diferentes meios (soluções simulantes e alguns produtos alimentares), ou como sensores de deterioração.

3.2 MATÉRIAS-PRIMAS DA EMBALAGEM

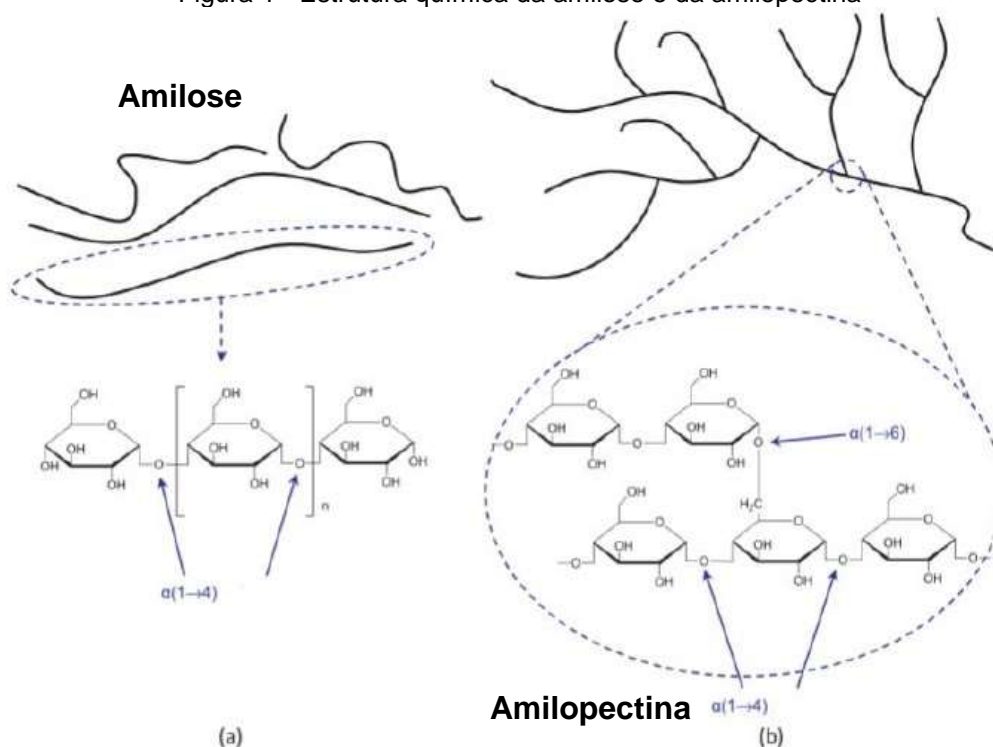
3.2.1 Amido de mandioca

O amido de mandioca (fécula de mandioca) é um dos polissacarídeos naturais mais utilizados por possuir ampla gama de funcionalidades e aplicações, além de baixo custo. Além disso, o amido de mandioca é apreciado devido a sua claridade, baixa temperatura de gelatinização e boa estabilidade do gel (MALI *et al.*, 2006). Entre outros vegetais, a mandioca é uma importante fonte de amido em alguns países como o Brasil, que é o segundo maior produtor do mundo (LEONEL; CEREDA, 2002).

A maior parte desses grânulos é composto por duas macromoléculas: a amilopectina, que é ramificada e de elevada massa molecular (5000-30000 Kg/mol), e a amilose, que é essencialmente linear e de menor massa molecular (20-800 Kg/mol) (PERESSINI *et al.*, 2003). A presença dominante de amilose no amido de mandioca leva à produção de embalagens mais fortes e bioplásticos mais flexíveis; enquanto, a estrutura ramificada da amilopectina apresenta menor resistência à tensão e alongamento (THARANATHAN, 2003).

O amido é considerado um polímero semicristalino, característica está atribuída a amilopectina do polissacarídeo, sendo essa a parte cristalina do amido. As moléculas de amilose estão aparentemente mais relacionadas a porção amorfa dos grânulos, portanto, quanto mais organizada for a estrutura do material em estudo, maior será a energia necessária para que algum movimento molecular possa ser percebido (MARQUES, 2005). A Figura 1 apresenta as diferentes macromoléculas presentes no amido de mandioca.

Figura 1 - Estrutura química da amilose e da amilopectina



Fonte: LIU *et al.*, (2009).

Quando o grânulo de amido é aquecido em excesso de água (>60%), as ligações de hidrogênio presentes nas áreas amorfas são rompidas, permitindo o intumescimento do grânulo, iniciando, dessa forma, o processo de gelatinização (LÓPEZ-DE-DICASTILLO *et al.*, 2012). Nessa condição, a expansão do grânulo torna-se irreversível e a ordem estrutural desaparece (SERRANO; FRANCO, 2005). Após a gelatinização, as moléculas de amilose, em virtude de sua linearidade, orientam-se paralelamente, aproximando-se suficientemente para formar pontes de hidrogênio entre as hidroxilas de polímeros adjacentes (retrogradação).

O estágio final da gelatinização caracteriza-se pela sobreposição de moléculas de amilopectina, que não foram solubilizadas, em uma fase enriquecida de amilose (MARQUES, 2005), acarretando na redução do volume livre e consequentemente reduzindo a afinidade do polímero pela água, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis.

Os filmes de amido podem ser homogêneos e suas propriedades mecânicas dependem da proporção de amilose e amilopectina que, por sua vez, está relacionada ao tipo de amido, ou seja, de qual origem vegetal ele é obtido (LOURDIN; VALLE; COLONNA, 1995).

3.2.2 Gelatina

Outro polímero interessante de fonte renovável é a gelatina, a qual é obtida a partir de colágeno, via hidrólise ácida ou básica usando um catalisador (BERTAN, 2008). A gelatina apresenta a propriedade de formar géis termo reversíveis após aquecimento, dissolução e resfriamento. Além disso, as proteínas são boas películas constituintes e pode ser usado em revestimentos para frutas e vegetais.

Basicamente, existem dois tipos de gelatinas: gelatina tipo A e gelatina tipo B, as quais se diferem quanto ao tipo de preparação. A Gelatina tipo A recebe pré-tratamento ácido antes da desnaturação térmica, obtendo um ponto isoelétrico (pI) entre 7 e 9; enquanto que a gelatina tipo B recebe pré-tratamento alcalino, obtendo um pI entre 4,6 a 5,2 (BERTAN, 2008; FAKHOURI, 2009).

As embalagens produzidas com a adição de gelatina, são obtidos através da solubilização, aquecimento e desidratação da solução. Geralmente, estes filmes apresentam resistência e principalmente flexibilidade, sendo eficazes também como barreiras às trocas gasosas, contudo possuem baixa resistência ao vapor de água (WOLF, 2007).

Do ponto de vista estrutural, a gelatina diferencia-se das demais proteínas pela considerável ausência de ordem interna e pela configuração aleatória das cadeias de polipeptídios em solução aquosa (BERTAN, 2008; FAKHOURI, 2009). Estruturalmente, as moléculas de gelatina contêm sequências triplas repetidas de glicina-X-Y, onde X e Y são frequentemente os aminoácidos prolina e hidroxiprolina. Essas sequências são responsáveis pela estrutura de tripla hélice da gelatina e pela sua habilidade em formar géis, imobilizando a água nas regiões helicoidais formadas pelas cadeias proteicas de gelatina (BERTAN, 2008). Alves *et al.* (2015) produziram embalagens a partir de gelatina, sendo essas caracterizadas como, superiores quanto a tensão de ruptura e ao manuseio quando comparado a filmes produzidos somente com amido de milho ou amido de mandioca.

3.2.3 Glicerol

No desenvolvimento de embalagens biodegradáveis usualmente é necessário a adição de compostos plastificantes. Estes compostos são considerados substâncias que incorporadas em um material, tem o intuito de melhorar sua flexibilidade e

funcionalidade (HORN, 2012). Estas substâncias reduzem a tensão de deformação, dureza, viscosidade ao mesmo tempo em que aumenta a flexibilidade da cadeia do polímero e sua resistência à fratura, pois se inserem entre as moléculas do biopolímero aumentando os espaços livres entre as cadeias (MALI *et al.*, 2002; PARRA *et al.*, 2004).

Os plastificantes mais utilizados em filmes biodegradáveis são os do tipo polióis, como o sorbitol, os derivados da glicerina, glicerol e gliceróis; os encontrados na forma de monossacarídeos, dissacarídeos e oligossacarídeos, como a glicose e a sacarose; a tricetina que é um composto orgânico gorduroso, e os lipídeos, sendo os mais utilizados os derivados do éster, ácidos graxos saturados, monoglicerídeos surfactantes e óleos naturais (BERTAN, 2008, FAKHOURI, 2009; VIEIRA, *et al.*, 2011).

Os aspectos mais importantes para definição dos plastificantes a serem utilizados são: ser compatível com o solvente e com o polímero utilizado, ter pouca migração para a superfície e a baixa toxicidade (VIEIRA, *et al.*, 2011; RABELLO, 2000). A incorporação de plastificante influencia diretamente a permeabilidade aos gases e ao vapor de água nos filmes. Por isso, eles devem ser adicionados em determinadas concentrações para se obter filmes com melhor flexibilidade, porém, sem a perda das propriedades de barreira. A diferença na composição, forma e estrutura dos plastificantes, também podem influenciar de modo direto a capacidade de formar a rede polimérica (VIEIRA *et al.*, 2011; PESSANHA, 2016).

Pesquisas mostram que a adição de glicerol em filmes de amido reduz a rigidez dos filmes. Um estudo realizado com filmes a base de amido de mandioca, álcool polivinílico e natamicina, com variação da concentração de glicerol, resultou em um aumento na elasticidade e redução na tensão de ruptura do filme (PADILHA; ROMIO; BRUSAMARELLO, 2017).

Wang e seus colaboradores (2010) elaboraram filmes a base de purê de cenoura, carboximetilcelulose, amido de milho, gelatina e glicerol. Foi percebido que o aumento da concentração de glicerol, aumentou a PVA dos filmes, entretanto, filmes sem plastificante tornavam-se rígidos e quebradiços, já quando o plastificante era adicionado em concentrações adequadas, resultava em filmes flexíveis. Portanto, a concentração de glicerol não deve ser alta, também para que não haja migração do plastificante para superfície do filme e o mesmo se torne pegajoso (GARCÍA *et al.*, 2009).

3.2.4 Extrato de Açaí

O açaí (*Euterpe oleraceae Martius*) é uma fruta tropical encontrada abundantemente no Norte e Nordeste do Brasil. Atualmente, o açaí está sendo comercializado em quase todo o Brasil e em alguns países como Estados Unidos, China e Japão. Sua comercialização dá-se pela polpa, suco, cápsulas e pó instantâneo (SCHRECKINGER *et al.*, 2010). O interesse pela pesquisa do açaí aumentou principalmente devido ao seu valor nutricional e capacidade antioxidante, isso porque seus altos níveis de flavonóides, especialmente antocianinas que fornecem um excelente potencial como um ingrediente alimentar funcional (FERREIRA *et al.*, 2016).

Segundo Menezes, Torres e Sabaa Srur (2008), a forma em pó do açaí é um tipo de alimento de alto valor calórico: 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.

Nakata da Silva *et al.* (2017), estudou polpa de açaí em relação à composição nutricional que apresentou 346,14 mg de ácido gálico equivalente/100 g de compostos fenólicos totais, 73,54 mg/100 g de antocianinas totais e 17,15 µmol de trolox equivalente/g para capacidade antioxidante, podendo ser considerada como uma boa fonte de compostos antioxidantes. Além disso, a polpa de açaí apresentou teor de compostos fenólicos totais mais elevados que outras frutas amazônicas largamente consumidas como cajá e bacuri (72 e 23,8 mg de AGE/100 g, respectivamente), e valores abaixo de frutas consideradas ricas em vitamina C, como acerola e camu-camu (1063 e 1176 mg de AGE/100 g, respectivamente) (RUFINO *et al.*, 2010).

Schauss *et al.* (2006) analisaram a polpa de açaí *in vitro* utilizando diferentes métodos de avaliação e várias fontes de espécies reativas e comprovou sua capacidade antioxidante, ou seja, possui a função de proteger o organismo de radicais livres. Oliveira de Souza *et al.* (2010) analisaram o potencial da polpa de açaí como antioxidante em ratos alimentados com uma dieta padrão ou rica em colesterol. Os resultados obtidos mostraram que o consumo da polpa de açaí melhora o *status* antioxidante do animal.

Entretanto, atualmente ainda são poucas as pesquisas que utilizam açaí na matriz polimérica de embalagens biodegradáveis. Espitia *et al.* (2014), em seus estudos produziram filmes de pectina e polpa de açaí. Os autores observaram que as propriedades mecânicas do filme foram inferiores com a adição de antioxidante, porém, quanto a permeação ao vapor de água não houve mudanças significativas com a polpa da fruta inserida na matriz do polímero.

No trabalho realizado por Malherbi (2018) foi avaliada a composição centesimal dos extratos açaí secos por *spray dryer* (Heide, Brasil), composto por 50% maltodextrina e 50% polpa de açaí. O extrato estudado apresentou: teor de umidade de 6,36%, teor de cinzas 0,80%, teor de proteínas, 11,70% teor de lipídios de 0,71%, teor de fibra bruta 6,56% e teor de carboidrato 73,78%.

As fibras são grandes fragmentos de parede celular com vários polissacarídeos insolúveis associados. Os teores de fibras do fruto do açaí são divididos em duas classes: solúveis e insolúveis. No trabalho de Yuyama, Barros e Aguiar (2002) foram analisados os teores de fibras alimentares no fruto açaí. Na maior parte da composição de fibras estão presentes as insolúveis, as quais são compostas por celulose e lignina que estão predominantemente inseridas no epicarpo do fruto (CATALANI *et al.*, 2003).

3.3 ANTIOXIDANTES

Os compostos antioxidantes podem ser definidos como substâncias que quando presentes em baixas concentrações que possui capacidade de retardar ou prevenir prejuízos devido à oxidação (ZHENG; WANG, 2001; ALBU *et al.*, 2004; LOULI *et al.*, 2004; RAMALHO; JORGE, 2006; SOUZA *et al.*, 2007). Quando adicionados a alimentos, os antioxidantes são capazes de minimizar a rancidez, retardando a formação de produtos de oxidação tóxicos, mantendo assim a qualidade nutricional e aumentando a vida de prateleira desses produtos (FUKUMOTO; MAZZA, 2000; KAUR; KAPOOR, 2001).

A oxidação é utilizada pelos organismos vivos durante o processo biológico para produção de energia. Os radicais livres, são responsáveis pelo processo de desenvolvimento de rancidez e auto-oxidação nos alimentos (RUFINO *et al.*, 2010), desta forma, a aplicação de compostos antioxidantes em alimentos além de conferir

saúde ao consumidor, tem como vantagem o aumento da validade comercial dos produtos.

Existem dois tipos de mecanismos de ação no qual os antioxidantes podem agir: capturando o oxigênio do meio; removendo radicais livres formados durante as etapas de iniciação e propagação complexando com íons metálicos que catalisam a oxidação lipídica e decompondo os hidroperóxidos formados (DORMAN *et al.*, 2003; ALBU *et al.*, 2004; RAMALHO; JORGE, 2006). A oxidação lipídica pode ser evitada através da utilização de antioxidantes sintéticos ou naturais, porém, atualmente o uso de antioxidantes sintéticos têm se tornado questionável devido aos seus possíveis efeitos tóxicos e carcinogênicos (KAUR; KAPOOR, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2001; ZHENG; WANG, 2001; LOULI *et al.*, 2004).

Uma alternativa aos antioxidantes sintéticos utilizados, podem ser citados tocoferóis, ácidos fenólicos e extratos, que podem ser extraídos de vegetais e plantas (RAMALHO; JORGE, 2006; SOUZA *et al.*, 2007). Algumas substâncias como ervas e especiarias, utilizadas como condimentos em alguns pratos, têm demonstrado alto potencial antioxidante, podendo ser usadas como conservantes naturais para alimentos, pois são excelentes fontes de compostos fenólicos. (ZHENG; WANG, 2001). Dentre os antioxidantes naturais, os compostos que mais se destacam são os alcaloides, derivados da clorofila, aminoácidos, carotenoides, ácido ascórbico e principalmente os flavonoides, que têm sido alvos de estudos por possuírem alta capacidade antioxidante (RAHMAN *et al.*, 2006).

A atividade antioxidante dos flavonoides é atribuída a sua capacidade de sequestrar radicais livres, atuando como doadores de átomos de hidrogênios, ainda podem quelar íons metálicos (TERAO, 2009; KANG *et al.*, 2011), regular a atividade de enzimas antioxidantes, modular receptores nucleares, atuar na sinalização celular e atuar como ligantes em fatores de transcrição conferindo alterações sobre a expressão gênica (SEERAM, 2006).

Muller (2006) produziu filmes de amido de pinhão e de mandioca com a adição de antioxidantes como extratos de alecrim, de chá verde e erva-mate naturais para conservação de manteiga orgânica. A autora constatou que as embalagens ativas desenvolvidas reduziram o índice de peróxido da manteiga orgânica, inclusive se comparado com a embalagem tradicional. Além disso, a autora observou que a incorporação dos extratos não alterou a estabilidade térmica dos filmes (TGA), mas

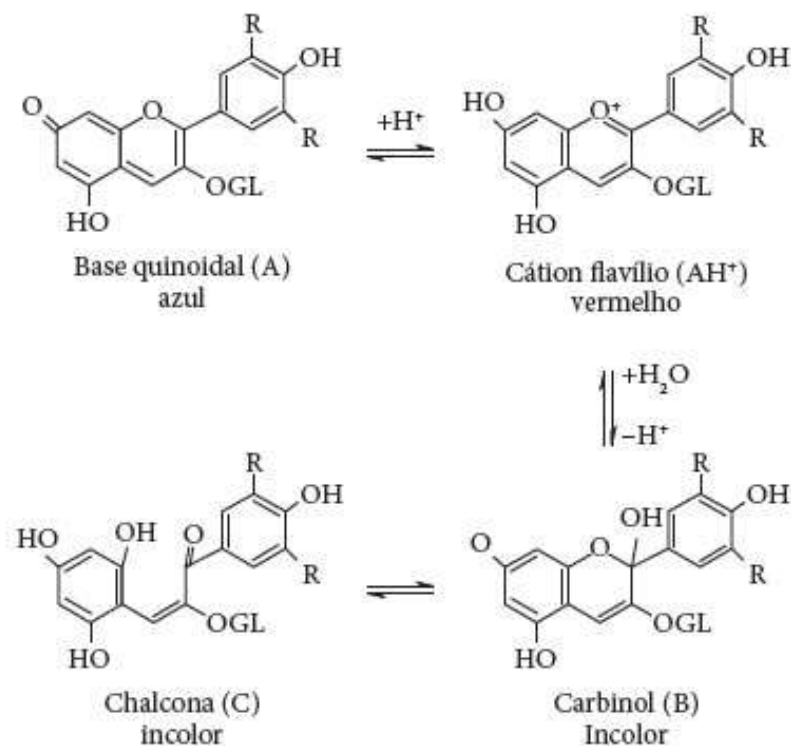
influenciaram no aumento da temperatura de fusão (DSC), e também na resistência a tração dos filmes.

3.3.1 ANTOCIANINAS

As antocianinas são flavonóides, compostos de hidroxilas fenólicas, descritos como potentes antioxidantes (KAHKONEN; HEINONEN, 2003; RAHMAN *et al.*, 2006). Esses compostos conferem as cores azul, roxo e cor vermelha para muitas frutas, flores e vegetais. As antocianinas têm relevância farmacológica e propriedades terapêuticas com capacidade de reduzir incidência de doença cardiovascular, diabetes mellitus e câncer (MENEZES, 2008; FITO *et al.*, 2008). A atividade biológica das antocianinas ocorre através da doação de elétrons ou átomos de hidrogênio de seu hidroxil ao radical livre. Alta ingestão de antocianinas pode ser alcançada em frutas como mirtilos, amoras, framboesas, morangos, uvas vermelhas e acerola.

As antocianinas correspondem a uma classe de compostos capazes de mudar de coloração quando submetidas a diferentes valores de pH (TERCI; ROSSI, 2002, BORDIGNON *et al.*, 2009). Em condição ácida (pH 1,0) ocorre predomínio de formas estruturais intactas de intensa coloração vermelha (cátion flavílico) (Figura 2); em pH igual a 4,5 há formação de estruturas incolores (carbinol) e em condição básica (pH>7) ocorre formação de bases quinoidais, de coloração azulada. As mudanças estruturais que ocorrem nas antocianidinas com a variação do pH, responsáveis pelo aparecimento das espécies com colorações diferentes, estão exemplificados pelo esquema das principais transformações ilustradas na Figura 2.

Figura 2 – As mudanças estruturais que ocorrem nas antocianidinas com a variação do pH



Fonte: Bordignon (2009).

As antocianinas podem ser incorporadas nas soluções durante o preparo dos filmes para a produção de embalagens inteligentes, sendo possível fornecer ao consumidor uma informação de qualidade através de mudanças de cor. A composição fitoquímica da polpa de açaí tem sido bem caracterizada, revelando que este fruto é rico em antocianinas, sendo a cianidina 3-glicosídeo e cianidina 3-rutinosídeo os principais constituintes (SCHAUSS *et al.* 2006; MENEZES, 2008).

Silva-Pereira e seus colaboradores (2015) elaboraram um sistema para monitorar mudanças na coloração com alterações do pH utilizando como base quitosana, amido de milho e extrato de repolho roxo (*Brassica oleracea var. capitata*). Os resultados deste estudo mostraram alterações visuais com variação do pH, indicando que o filme era sensível a este parâmetro. Além disso, os resultados também mostraram que os componentes do filme possuem boa estabilidade térmica. Assim, tem potencial para ser usado como um indicador visual de deterioração dos alimentos.

4 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

4.1 MATERIAIS

O amido de mandioca foi adquirido da Pinduca Alimentos (Araruna-PR, Brasil). A gelatina tipo A (bloom 250) foi fornecida pela Gelita (Brasil, LTDA). O glicerol adquirido com grau analítico (*Synth*) com 99% de pureza. O extrato de açaí solúvel em água seco pelo método de *spray dryer* foi adquirido da Heide (Brasil - Extratos Vegetais) com composição de *Euterpe oleraceae* (fruto) e maltodextrina na mesma proporção.

4.2 ELABORAÇÃO DA EMBALAGEM ATIVA

A embalagem ativa foi produzida pelo método de *casting*, onde ocorre a secagem das embalagens por evaporação do solvente, através da mistura ternária de amido de mandioca termoplástico (ATP), gelatina bovina – tipo A (GEL) e extrato de açaí (AÇ). As concentrações utilizadas para a produção das embalagens ativas de ATP e GEL foram baseadas no trabalho de Romio *et al.* (2017). A concentração de plastificante utilizada foi variada de acordo com a massa total de sólidos de cada formulação, totalizando 10% em relação a massa total do biopolímero (0,1 g de glicerol/g polímero). A quantidade de extrato seco adicionada foi variada em três concentrações: 0,25, 0,50 e 0,75 gramas de extrato de açaí em relação a massa total de biopolímeros, sendo que desta massa de antioxidante, metade é referente a maltodextrina da composição, portanto a quantidade real do antioxidante é 0,11, 0,20 e 0,27 gEAÇ/g polímero. A Tabela 1, apresenta as formulações utilizadas na elaboração das embalagens.

Tabela 1 - Formulações empregadas na produção das embalagens ativas (quantidade em 100 mL de água)

Formulação	ATP (g)	GEL (g)	GLI (g)	EAÇ total (g)
Branca	1,5	2,5	0,40	0,0
ATP/GEL/0,25AÇ	1,5	2,5	0,45	1,0
ATP/GEL/0,50AÇ	1,5	2,5	0,50	2,0
ATP/GEL/0,75AÇ	1,5	2,5	0,55	3,0

Fonte: Autoria Própria (2019).

*ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina gEAÇ/g de biopolímeros), Branca (filme sem adição de extrato de açaí, GLI (glicerol) e EAÇ (extrato de açaí)).

As embalagens foram produzidas inicialmente com a dispersão dos

biopolímeros da matriz com plastificante de acordo com a metodologia de Romio *et al.* (2017). Inicialmente, a gelatina tipo A (GEL) foi hidratada com água destilada em temperatura ambiente, sob agitação magnética. Após a solução foi aquecida à 75 °C e o glicerol (GLI) foi adicionado. Simultaneamente, o amido de mandioca foi gelificado à 75 °C, sob agitação mecânica. Após o processo de geleificação a temperatura da solução de gelatina foi reduzida à 40 °C. O extrato de açaí foi adicionado e disperso utilizando Ultra Turrax D500 (DragonLab, China) para a completa homogeneização do princípio ativo. Por fim, a solução resultante foi misturada à solução do amido termoplástico (ATP) e mantidos sob agitação mecânica durante 10 minutos.

Alíquotas das soluções foram distribuídas em placas de acrílico na quantidade fixa de 15 mg de sólidos/cm² da placa. Então, as embalagens foram secas durante o período de 24 horas a temperatura ambiente.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS EMBALAGENS ATIVAS

Nas embalagens produzidas, foram realizadas análises visuais e táteis, com o intuito de utilizar somente os materiais que estivessem homogêneos apresentando continuidade (sem a presença de rupturas ou zonas quebradiças) e possibilitando o manuseio (facilidade em retirar as embalagens da placa). Os filmes que não apresentaram essas características foram descartados.

4.3.1 Espessura

A espessura dos bioplásticos foi determinada com auxílio de um micrômetro digital marca INSIZE (modelo 0-025) com resolução de 0,001 mm. A espessura foi determinada em triplicata através de uma média de dez medidas aleatórias sobre a área da embalagem.

4.3.2 Solubilidade em água (SOL) e Umidade

A solubilidade e umidade das embalagens foi determinada segundo o método proposto por Gontard *et al.* (1994). As amostras foram preparadas em triplicata, sendo recortadas em discos de 3 cm de diâmetro. A massa seca inicial foi obtida após secagem em estufa (De LEO) à temperatura de 105 °C por 24 horas. Posteriormente,

as amostras secas foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada, e mantendo o sistema sob lenta agitação por um período de 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, as amostras solubilizadas (dissolvidas) foram submetidas novamente à secagem a 105 °C por mais 24 horas, para a obtenção da massa seca final. O cálculo da solubilidade foi definido pela Equação 1.

$$Solubilidade = \frac{(M_i - M_f)}{M_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde:

M_i = massa seca inicial.

M_f = massa seca final (após solubilização).

O conteúdo de umidade das embalagens foi determinado em triplicata pelo método gravimétrico em estufa (marca De LEO) à 105 °C durante o período de 24 horas.

4.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA das embalagens foi determinada gravimetricamente a 25 °C, de acordo com o método padrão E96/96M-16 da ASTM. A embalagem foi cortada em forma de disco de 9,0 cm de diâmetro e selada com parafina em células de permeação feitas de alumínio, contendo cloreto de cálcio em seu fundo. As células de permeação foram então acondicionadas em dessecadores com temperatura de 25 °C e umidade relativa controlada de 75% (por meio de uma solução de NaCl saturada). O vapor de água transferido através do filme foi determinado pelo ganho de massa do cloreto de cálcio, medido a cada 24 horas por 4 dias. Os testes foram realizados em duplicata. A taxa de permeação ao vapor de água (TPVA) foi calculada através da Equação 2.

$$TPVA = \frac{M_p \cdot Espessura}{A \cdot tempo \cdot \Delta p} \quad (2)$$

Onde:

M_p = corresponde à massa de umidade absorvida (g).

A = área da superfície exposta do filme (m²).

Δp = diferença de pressão parcial através do filme (kPa).

4.3.4. Resistência à tração (RT) e alongação na ruptura (ELO)

A resistência à tração (RT) e a alongação na ruptura (ELO) foram determinadas utilizando-se o texturômetro TA.XT2 (Stable Micro System, Hasleme, Inglaterra) operado de acordo com o método padrão ASTM D 882-18. A separação inicial das garras e a velocidade do *probe* foram de 50 mm e 1 mm/s, respectivamente. As amostras foram cortadas em tiras apresentando 70 mm de comprimento e 25 mm de largura. Foram realizadas quinze replicatas.

4.3.5 Opacidade

A opacidade das embalagens foi determinada utilizando o colorímetro Minolta Chroma Meter (Model CR-400, Minolta, Inc., Tokyo, Japan) de acordo com a metodologia descrita por Malherbi (2018) trabalhando com iluminante D65 (luz do dia) e ângulo visual de 10°. 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%). A opacidade foi calculada por meio da Equação 3.

$$Op = \frac{Op_N}{Op_B} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

Op = opacidade do filme (%);

Op_N = opacidade do filme sobreposto a um fundo negro;

Op_B = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

4.3.6 Avaliação de cor em diferentes pH

Foi realizado o teste de cor para cada embalagem desenvolvida, imergindo a amostra em solução de ácido clorídrico ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) com pH de 0,65 e aguardando 20 minutos até estabilização de cor. A cor das embalagens foi determinada utilizando o colorímetro Minolta Chroma Meter (Model CR-400, Minolta, Inc., Tokyo, Japand) de acordo com a metodologia descrita por Helman, 2004. A medida da cor foi feita também na embalagem sem submete-la a variação de pH. A leitura foi feita utilizando

colorímetro e a escala *CIELab*. Foram analisados os parâmetros L^* , a^* e b^* de acordo com a metodologia de Luchese (2018) com adaptações.

4.3.7 Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho dos filmes foram realizados em Espectrofotômetro Frontier da Perkin Elmer. Foi realizado uma média de 32 varreduras na resolução de 2 cm^{-1} e as medições registradas entre 4000 e 400 cm^{-1} .

4.3.8 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em sistema DSC Q20 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA). As amostras foram pesadas e seladas em recipientes de alumínio e submetidas à rampa de aquecimento de 30 a 300 °C na razão de 0,5 a 100 °C min^{-1} sob atmosfera de ar sintético ou nitrogênio com vazão de 60 mL/min.

4.3.9 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens microscópicas foram realizadas em Microscópio Eletrônico de Varredura EVO, modelo MA 15 no Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM – UTFPR/CB). A amostra em tiras foi fixada em *stubs* e recobertas com ouro sob a voltagem de 2,5 kV.

4.3.10 Compostos fenólicos totais do extrato e da embalagem

A determinação de fenólicos totais do extrato de açaí e das embalagens prontas foi realizada através do método espectrofotométrico de Folin-Ciocalteu, como descrito por Singleton, Orthofer e Lamuela-Raventós (1999) com adaptações.

A curva padrão para os extratos de açaí e da embalagem ATP/GEL/0,75AÇ foi obtida através de diluições de uma solução padrão de ácido gálico. As leituras das absorbâncias foram realizadas em espectrômetro UV/VIS Modelo Aquamate (Nova Analítica) a 765 nm e os resultados expressos em mg de EAG/g de extrato.

4.3.11 Capacidade antioxidante do extrato de açaí e da embalagem ativa

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 (extração extrato de açaí seco e embalagem). As leituras foram realizadas em espectrofotômetro (FEMTO – 700 PLUS) a 515 nm, após 30 minutos de reação. Todas as determinações foram acompanhadas de um controle contendo metanol 50% e acetona 70%. 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.* 2010).

4.3.12 Análise estatística

Para realizar a análise estatística dos dados obtidos, foi utilizado para calcular as diferenças significativas entre as propriedades de todos os filmes o programa Statistica® 6.0 (Stat Solf, USA), no intervalo de 95% de confiança.

5. RESULTADOS

O aspecto visual das embalagens produzidas no geral foi heterogêneo (partículas finas não dispersas), porém que não atrapalharam o manuseio da embalagem que estava contínua e sem rupturas. Essas partículas presentes na superfície das embalagens podem ser relacionadas com as fibras insolúveis presentes no extrato de açaí. As embalagens com bolhas e rupturas foram descartadas e não utilizadas nas análises, uma vez que a presença destas nas embalagens poderia provocar alterações nos valores reais das propriedades.

A Tabela 2 apresenta os valores de espessura, solubilidade em água, umidade e permeação ao vapor d'água (PVA) das embalagens produzidas.

Tabela 2 – Espessura, solubilidade em água, umidade e permeação ao vapor d'água das embalagens produzidas

Formulação	Espessura (mm)	Solubilidade em água (%)	Umidade (%)	PVA (g.mm/m ² .dia.kPa)
Branca	0,045 ± 0,019 ^a	31,75 ± 6,67 ^a	6,56 ± 1,92 ^a	6,46 ± 1,18 ^a
ATP/GEL/0,25AÇ	0,061 ± 0,011 ^b	28,98 ± 0,93 ^a	7,62 ± 1,08 ^a	7,15 ± 1,48 ^a
ATP/GEL/0,50AÇ	0,080 ± 0,008 ^c	33,33 ± 7,14 ^a	8,04 ± 1,08 ^a	8,06 ± 0,15 ^a
ATP/GEL/0,75AÇ	0,098 ± 0,005 ^d	32,10 ± 2,19 ^a	12,47 ± 0,56 ^b	10,77 ± 1,58 ^a

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina gEAÇ/g de biopolímeros), Branca (filme sem adição de extrato de açaí, GLI (glicerol) e EAÇ (extrato de açaí).

Nota: 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.

5.1 ESPESSURA

A espessura média das embalagens ativas variou de 0,061 a 0,098 mm, aumentando conforme a quantidade de sólidos totais e da quantidade de antioxidante (0,25, 0,5 e 0,75 g) adicionados, sendo estas estatisticamente diferentes ($p < 0,05$) entre si. Eça e seus colaboradores (2015) produziram filmes de pectina com a incorporação de extratos de acerola, maçã, mamão, morango, pequi e caju. Os filmes cuja espessuras foram semelhantes (0,066mm) foram semelhantes às obtidas no presente estudo quando adicionados dos extratos.

Quando comparadas as embalagens ativas com a branca (0,045 mm ± 0,019), pode-se observar que a adição do antioxidante provocou um aumento na espessura da embalagem. Esta variação aparentemente está relacionada com o percentual de antocianinas, quantidade de fibras e maltodextrina adicionado as embalagens

presentes no extrato de açaí. Pessanha (2016) obteve comportamento similares em seus estudos de elaboração de filmes com matriz de amido de mandioca quando incorporado açaí liofilizado. Dantas e seus colaboradores (2015) obtiveram valores para espessura de 0,08 mm (embalagem controle) a 0,20 mm com adição de diferentes concentrações da mesma polpa de fruta incorporada como aditivo antioxidante nas embalagens. Todas as embalagens apresentaram espessura superior ao filme controle (sem aditivo), sugerindo que a incorporação das polpas de frutas pode elevar a espessura das embalagens, o que, conseqüentemente, promove aumento das suas propriedades de barreira.

Analogamente a Müller (2016), os filmes a base de amido de mandioca e pinhão incorporados com diferentes extratos (alecrim, chá verde e erva-mate) variando apresentaram espessuras variando entre 0,070 até 0,092 mm. Estes resultados foram obtidos em todas as formulações (controles e ativas) independente da concentração de antioxidantes utilizadas. Valores similares também foram obtidos por Pelissari (2009) em filmes de amido de mandioca e inhame e por Romio e colaboradores (2017) que produziram filmes a base de amido, gelatina, plastificados com glicerol com a incorporação do carvacrol.

5.2 SOLUBILIDADE EM ÁGUA E UMIDADE

Os valores de solubilidade das embalagens produzidas variaram entre 28,98% até 33,33%. Isso demonstra que a adição do extrato de açaí não afetou significativamente entre as embalagens. Os valores obtidos no presente trabalho corroboram com Luchese (2018), que elaborou embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de mirtilo. Quanto à análise de solubilidade das embalagens, apesar de existirem diferenças entre os valores, independente da formulação utilizada, a solubilidade dos filmes variou entre 18 e 30%, mostrando que todos os filmes produzidos são praticamente insolúveis em água.

Dantas e colaboradores (2012) obtiveram valores superiores de solubilidade na produção de filmes de amido com incorporação de frutas tropicais. Os valores variaram de 62% a 81% indicando embalagens com alta solubilidade e isso pode estar relacionado ao fato de que os sítios hidrofílicos das fibras incorporadas, podem

interagir com os grupos hidroxílicos do amido de mandioca através de ligações de hidrogênio, e reduzir a solubilidade em água dos filmes.

Os valores de umidade das embalagens com a adição do antioxidante variaram entre 7,62 a 12,47%, enquanto que a branca apresentou 6,56% de umidade. A incorporação do extrato de açaí em menores concentrações não influenciou significativamente ($p>0,05$) na umidade das embalagens ATP/GEL/0,25AÇ e ATP/GEL/0,50AÇ, enquanto que a embalagem de maior concentração do antioxidante (0,75 AÇ) apresentou diferenças na umidade quando comparadas a embalagem branca. Provavelmente, isso se deve ao fato de que o antioxidante utilizado é solúvel, que contem em sua composição um alto teor de carboidratos (73,78%) e maltodextrina, assim como, compostos fenólicos, os quais possuem em sua constituição grupos OH, os quais afetaram significativamente a matriz do filme (MALHERBI, 2018).

Esses resultados corroboram com Bitencourt (2013) que desenvolveu filmes à base de gelatina com adição de extrato etanólico de cúrcuma, os quais apresentaram em média valores de 12% de umidade. Malherbi (2015), ao comparar com o filme a base de gelatina (controle) com os filmes ativos adicionados de polpa de guabiroba, observou diferenças significativas nos valores de umidade. O acréscimo do valor de umidade nos filmes ativos foi influenciado pela adição de polpa nos mesmos, uma vez que a polpa possui em sua composição, constituintes higroscópicos, tais como carboidratos, proteínas e fibras que, conseqüentemente incrementaram no teor de umidade dos filmes ativos. Os valores obtidos pela autora variaram de 13,7 a 16,50%.

5.3 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA (PVA)

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) das embalagens variou de 6,46 a 10,77 ($\text{g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$). Esses valores corroboram com o trabalho de Malherbi (2018) em que a autora produziu filmes biodegradáveis a partir polibutileno adipato co-tereftalato (PBAT), amido de mandioca, glicerol com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí. Os valores de PVA obtidos pela autora variaram entre 7,76 a 10,43 ($\text{g.mm.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$) nos filmes ativos.

A incorporação do extrato de açaí não exerceu efeito significativo sobre o filme branco e entre eles ($p>0,05$). Pessanha (2016), em filmes de amido incorporados

com açaí, observou que a PVA variou de 8,16 a 8,4 ($\text{g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$) do filme branco para o ativo. Estes valores são próximos aos encontrados neste estudo, sendo que o maior valor de PVA correspondeu ao filme adicionado de maior quantidade de açaí. A presença dos componentes naturais do extrato da fruta e do amido nas embalagens possivelmente, fez com que a hidrofiliabilidade dos filmes deve ter aumentado (VEIGA-SANTOS; DITCHFIELD; TADINI, 2011).

O PVA de filmes também foi observado por Farias e colaboradores (2012), que produziram filmes de amido com polpa de frutas. Os autores obtiveram valores de PVA que variaram de 4,99 a 6,55 $\text{g mm dia}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ kPa}^{-1}$. Os filmes com maior espessura e adicionado de maior quantidade de polpa de acerola, apresentaram aumento na PVA. Segundo Avérous, Fringant e Moro (2001), estes resultados também podem estar associados presença de materiais hidrofílicos na matriz polimérica dos filmes, provenientes tanto do amido, como também das fibras oriundas de polpas de frutas.

Silva (2009), identificou efeitos similares no PVA com a adição de antioxidantes em embalagens ativas a base de amido de mandioca. A adição dos aditivos em baixas concentrações (0,3% de pó de cacau e 0,07% de extrato de café) levou a um aumento nos valores de PVA. No trabalho de Sobral e seus colaboradores (1999), em filmes elaborados com gelatina, os autores constataram que o aumento da espessura dos filmes também provocou aumento da PVA e da força na ruptura dos mesmos, assim como Bertan e colaboradores (2005) em filmes de gelatina adicionado de ácido láurico.

5.4 RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (RT) E ELONGAÇÃO NA RUPTURA (ELO)

A Tabela 3 apresenta as propriedades mecânicas das embalagens produzidas nos experimentos.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas das embalagens produzidas.

Experimento	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação (%)
Branca	40,51 ± 6,55 ^b	9,11 ± 2,59 ^b
ATP/GEL/0,25AÇ	38,80 ± 6,74 ^b	5,24 ± 1,51 ^b
ATP/GEL/0,50AÇ	16,91 ± 3,09 ^a	19,00 ± 6,16 ^a
ATP/GEL/0,75AÇ	33,72 ± 6,66 ^b	6,45 ± 2,58 ^b

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros), Branca (filme sem adição de extrato de açaí, GLI (glicerol) e AÇ (extrato de açaí).

Nota: 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

As embalagens produzidas de ATP/GEL/0,25 e ATP/GEL/0,75 apresentaram valores similares para a resistência máxima à tensão e alongação. Ao ser adicionado 0,5 g foi observada uma redução da RT com os demais filmes. Isso provavelmente ocorreu pela desestabilização parcial da matriz, pela presença dos componentes do extrato, porém ao aumentar a concentração de 0,50 para 0,75AÇ, o extrato ocupou os espaços vazios provocados pela desestabilização causando um aumento da resistência. O mesmo comportamento foi observado para alongação, onde a adição de 0,5AÇ provocou aumento da ELO em relação aos demais filmes elaborados. Esse aumento pode ter ocorrido por uma melhor interação do glicerol com a matriz polimérica, assim como, da interação dos compostos fenólicos com a matriz.

Souza, Silva e Druzian (2012), em estudos sobre o efeito da incorporação de diferentes teores de polpas de manga e de acerola como aditivos em biofilmes de fécula de mandioca obtiveram resultados de resistência máxima à tração inferiores aos obtidos no presente estudo. Eles observaram uma redução na resistência à tração dos filmes com a adição de fibras de manga e acerola, sugerindo que essa diminuição pode estar associada a uma fraca compatibilidade entre as macromoléculas das fibras das polpas e as do amido, reduzindo as interações entre as cadeias e, conseqüentemente, a resistência à tração.

Eça e colaboradores (2015) também obtiveram perdas nas propriedades mecânicas dos filmes de pectina ativos em comparação com o filme de controle. Os filmes foram incorporados a extratos de acerola, maçã, mamão, morango, pequi e caju. As embalagens produzidas mantiveram ou diminuía levemente a força e módulo elástico sem afetar o alongamento, enquanto que reduziram sua tensão na ruptura.

No trabalho de Pessanha (2016), os filmes de amido adicionados de açaí liofilizado apresentaram valores médios de tensão na ruptura de $1,3 \pm 1,2$ MPa e $17,74 \pm 1,4\%$ de alongação na ruptura. Já os filmes controle apresentaram valores médios de $5,43 \pm 0,4$ MPa e $0,061 \pm 0,0$ % indicando que a adição do açaí modificou as propriedades mecânicas, reduzindo a resistência e aumentando a deformação do filme. Esse comportamento se assemelha a embalagens ATP/GEL/0,5 que apresentou menor resistência a tração ($18,15$ MPa $\pm 3,09$) e alongação ($18,68$ % $\pm 9,09$) do que as demais variações de concentração do extrato de açaí. Tal comportamento pode estar associado às interações entre compostos fenólicos

presentes no extrato de açaí com matriz polimérica, que pode levar à formação de matrizes mais coesas e flexíveis.

Luchese (2018) na produção de filmes de amido utilizando resíduo de mirtilo observou que a incorporação do antioxidante, de modo geral, promoveu uma redução no percentual de alongação dos filmes em relação ao filme controle de $106 \pm 18\%$ para $19 \pm 6\%$. Além disso, houve um decréscimo na tensão de ruptura de $1,3 \pm 0,2$ MPa para $0,5 \pm 0,1$ MPa, provavelmente devido ao elevado teor de fibras presentes.

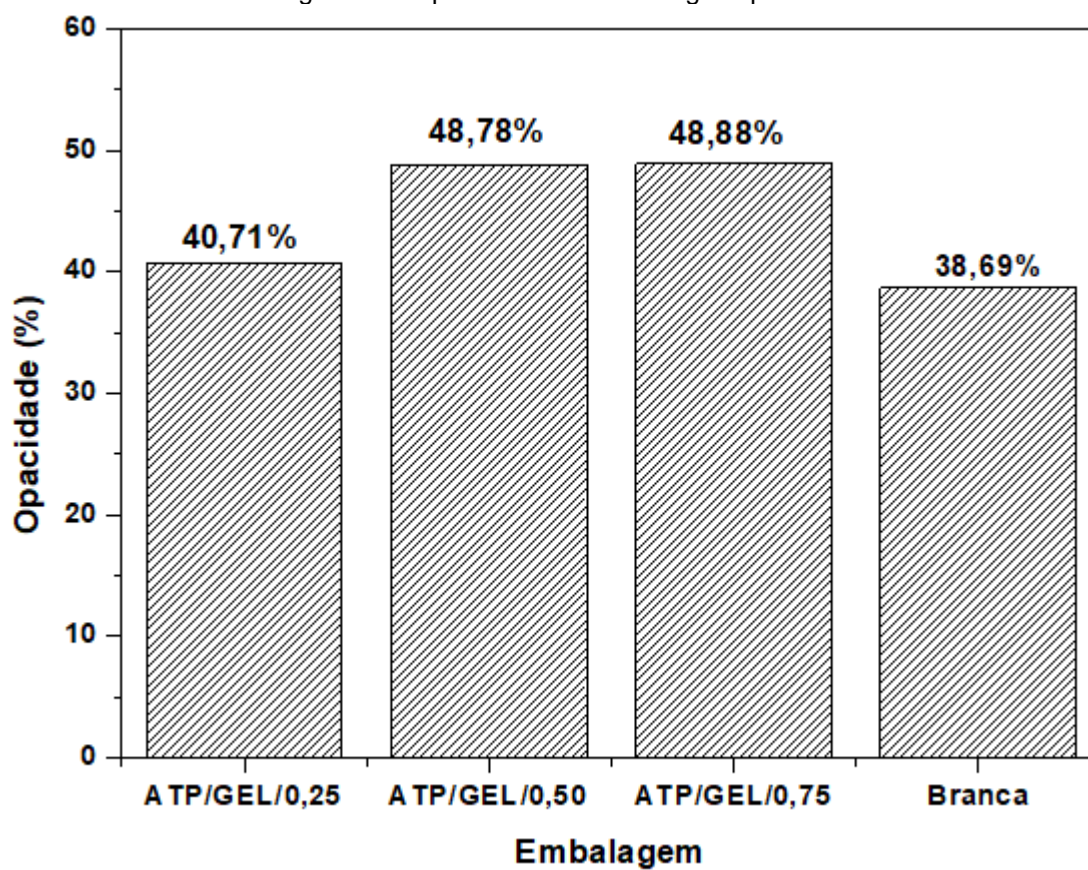
A incorporação de polpas de frutas em embalagens produzidas a partir de polímeros oriundos de fontes naturais, altera substancialmente suas propriedades mecânicas, devido à formação de uma nova matriz, gerada a partir de interações da água com as fibras e dos componentes da própria matriz polimérica com as polpas (EÇA *et al.*, 2015; ESPITIA *et al.*, 2015).

No trabalho de Bitencourt (2013), a autora produziu filmes de gelatina com extrato etanólico de cúrcuma na matriz polimérica. A autora verificou que a adição do antioxidante na maior concentração aumentou a alongação de 26,7% para 63,7% em relação ao filme controle. Esse comportamento pode estar associado às interações entre os compostos fenólicos presentes no extrato com a matriz polimérica, que pode levar a formação de matrizes mais coesas e flexíveis. Esse comportamento é contrário ao normalmente relatado na literatura, onde normalmente observa-se o aumento da tensão de ruptura e redução da alongação. Esses resultados corroboram com Hoque, Benjakul e Prodpran (2011) que desenvolveram embalagens ativas com base de gelatina de pele de choccos (*Sepia pharaonis*). Nas embalagens produzidas foram incorporados extratos de canela, cravo e estrela de anis.

5.5 OPACIDADE

A Figura 3 apresenta os valores de opacidade das embalagens produzidas. Foi possível observar que conforme a concentração de extrato de açaí aumentou nas formulações, maior foi a opacidade da embalagem. Portanto, 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).

Figura 3 – Opacidade das embalagens produzidas



Fonte: Autoria Própria (2019).

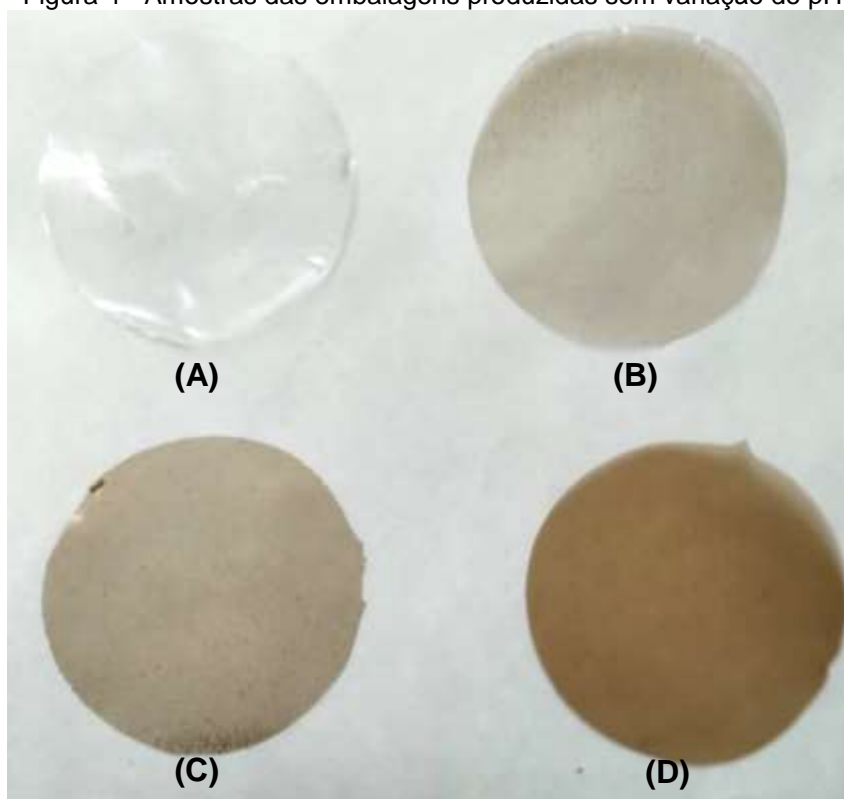
Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina gEAÇ/g de biopolímeros), Branca (filme sem adição de extrato de açaí, GLI (glicerol) e EAÇ (extrato de açaí)).

Estes resultados são inferiores ao de Malherbi (2018) que obteve valores entre 52 a 58% de opacidade, na produção de filmes biodegradáveis de polibutileno adipato co-tereftalato, amido de mandioca, glicerol com 1, 2, 3 e 4% de extrato de açaí. Analogamente a estes resultados, foi observado pela autora que com a adição de extrato de açaí na matriz polimérica, ocorreu um ligeiro aumento no valor de opacidade. Bitencourt (2013) verificou também um aumento da opacidade dos filmes a base de gelatina com o aumento da concentração do extrato de cúrcuma adicionado. Luchese (2018) elaborou embalagens inteligentes e ativas com a adição de subprodutos provenientes do processamento de mirtilo. A autora observou que a adição do antioxidante, reduziu a transparência dos filmes ao adicionar esse resíduo para formação de filmes biopoliméricos. Estes resultados estão relacionados com a quantidade de pigmentos derivados de antocianina presentes no antioxidante, sendo que estes estão diretamente relacionados com a absorção de luz neste comprimento de onda (DIPALMO *et al.*, 2016).

5.6 TESTE POR COLORÍMETRO DE VARIAÇÃO DE PH

A Figura 4 apresenta as diferentes colorações das embalagens produzidas. A mesma análise foi realizada com variação de pH de 0,65, na qual a coloração esperada era com tendência a vermelho. As variações de cor das embalagens ativas e branca estão descritas na Tabela 4. As leituras foram realizadas em fundo branco (padrão).

Figura 4 - Amostras das embalagens produzidas sem variação do pH



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: (A) Branca (filme sem adição de extrato de açaí), (B) ATP/GEL/025AÇ, (C) ATP/GEL/0,5AÇ e (D) ATP/GEL/0,75AÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros).

Para o croma a^* os valores variaram de -0,15 a 12,08. Nota-se que as embalagens com adição do extrato de açaí, tenderam para a coloração mais próxima a vermelha, devido a interação da cor com os biopolímeros com a coloração característica roxa do antioxidante. Foi observado, o aumento dos valores do croma a^* , a cada aumento de concentração do extrato de açaí. O valor negativo de a^* observado na embalagem controle indica uma tendência para o tom esverdeado, entretanto, sendo este um valor muito baixo (MULLER, 2016).

Para o parâmetro de cor b^* , as respostas variaram de 2,67 a 22,40. É possível observar que em todos os casos as cores tenderam ao amarelo, que pode ser

decorrente da coloração do amido utilizado para elaboração dos filmes com extrato de açaí, além disso, pode estar relacionada ao fato de que a solução geleificada da gelatina possui coloração tendendo ao amarelo.

Os filmes desenvolvidos por Malherbi (2018) apresentaram medidas colorimétricas de L^* ; a^* e b^* , com valores próximos a da faixa dos obtidos neste trabalho. A autora elaborou filmes a base de amido de mandioca e constatou que os filmes elaborados exibiram tons de cores que vão do vermelho ao amarelo, devido a adição de extrato de açaí.

Tabela 4 - Valores de luminosidade (L^*), croma a^* e b^* das embalagens produzidas antes e após imersão em meio ácido

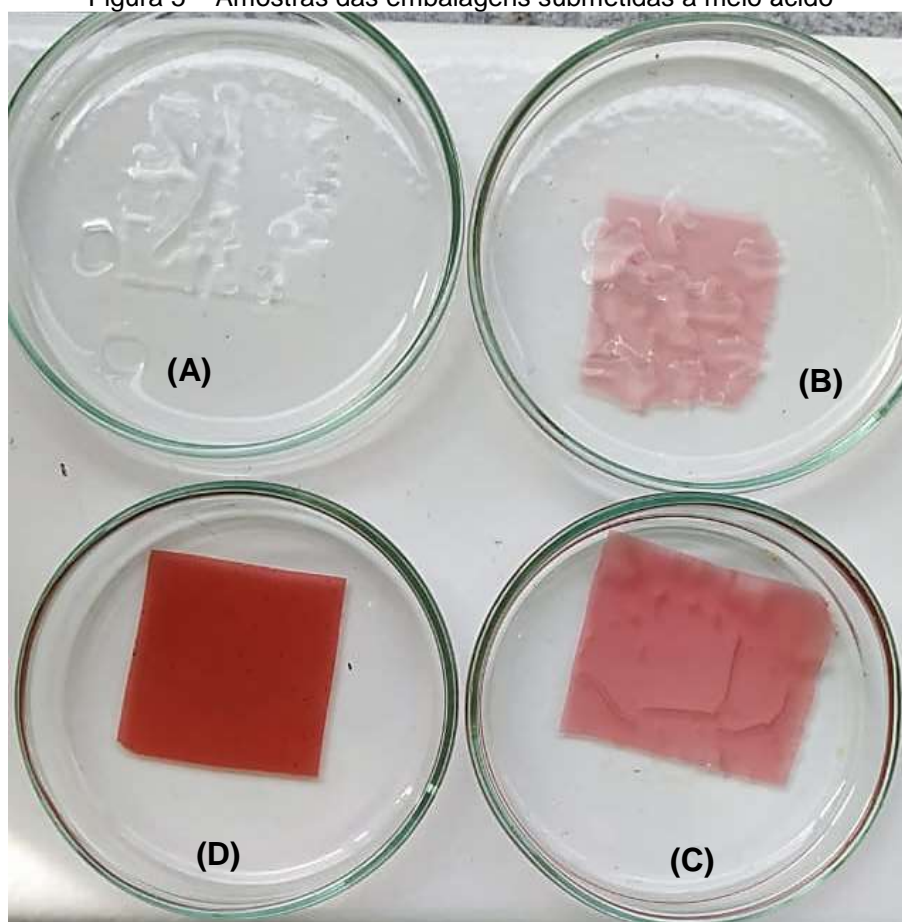
Sem imersão em pH			
Experimento	L^*	a^*	b^*
Branca	12,00	-0,15	2,67
ATP/GEL/0,25AÇ	85,93	2,56	9,34
ATP/GEL/0,50AÇ	78,01	5,4	14,34
ATP/GEL/0,75AÇ	48,88	12,08	22,40
pH 0,65			
Experimento	L^*	a^*	b^*
Branca	78,42	-1,83	2,28
ATP/GEL/0,25	68,72	16,05	7,55
ATP/GEL/0,50	59,08	27,55	11,64
ATP/GEL/0,75	43,83	32,40	18,22

Legenda: ATP/GEL/EAC (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAC/g de polímeros), Branca (filme sem adição de extrato de açaí, GLI (glicerol) e EAC (extrato de açaí)).

No trabalho de Espitia e colaboradores (2014), que produziram filmes comestíveis a base de pectina com a incorporação de polpa de açaí. Os autores observaram valores de $L^* = 26,96$, $a^* = 7,17$ e $b^* = 2,66$ com tons de cor variando de vermelho para laranja-amarelo dos filmes prontos. Os resultados obtidos pelos autores demonstram que os filmes produzidos apresentaram coloração mais próxima a do fruto do açaí descrita na literatura (CIPRIANO, 2011) de $L^* = 25,46$, $a^* = 1,02$ e $b^* = 0,29$.

As amostras das embalagens submetidas a pH ácido apresentaram menores valores de L^* , b^* do que as amostras sem imersão. Os valores do parâmetro croma a^* foram maiores nas amostras submersas. Após a imersão das embalagens em pH 0,65 foi possível verificar alterações visuais de cor, aparecendo tons mais avermelhados nesta faixa de pH conforme a imagem apresentada na Figura 5.

Figura 5 – Amostras das embalagens submetidas a meio ácido



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: (A) Branca (filme sem adição de extrato de açaí), (B) ATP/GEL/0,25AÇ, (C) ATP/GEL/0,5AÇ e (D) ATP/GEL/0,75AÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAC/g de polímeros).

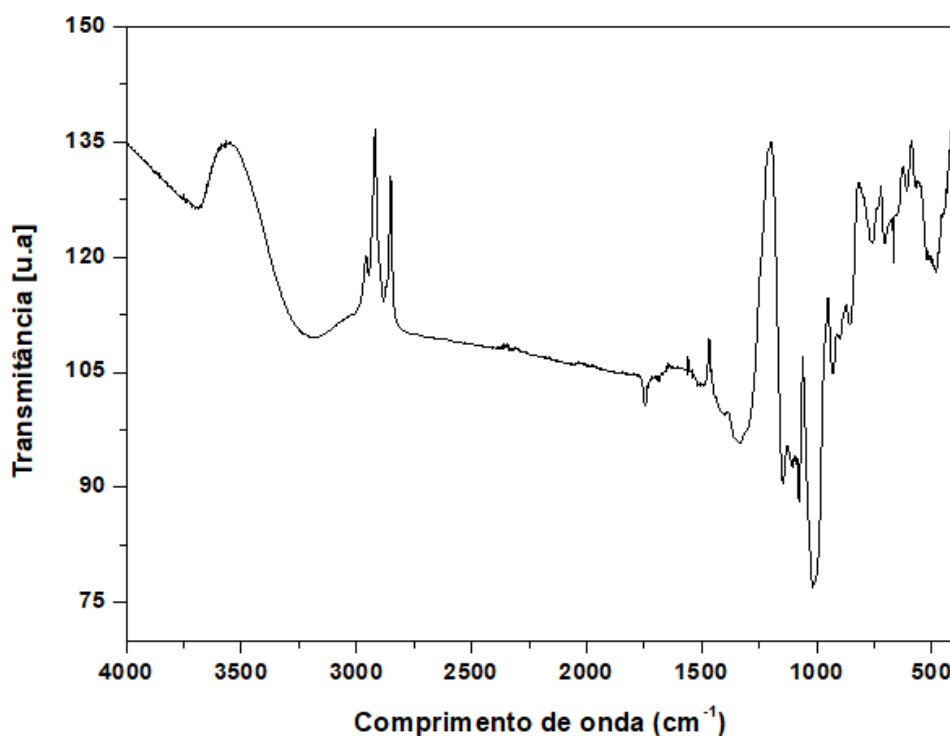
Após a imersão da amostra branca em meio ácido, nota-se que não houveram alterações na coloração, a variação neste caso, ocorreu somente na luminosidade da amostra. As mudanças na coloração observadas nas embalagens ativas ocorreram de forma homogênea, ou seja, em toda a superfície da amostra.

Com isso, verificou-se que a mudança de cor observada, apresentou uma tendência semelhante àquela observada por Yoshida e colaboradores (2014). Estes autores utilizaram antocianinas comerciais extraídas de uvas para produzir filmes inteligentes à base de quitosana. Após a imersão dos filmes em soluções tampão com diferentes valores de pH, a cor dos filmes, que inicialmente era violeta escuro, foi alterada, variando para rosa em pH ácido. Além disso, comparando-se os resultados obtidos com a literatura, acredita-se que as diferenças (cor amarela em comparação com a cor azul, em pH básico) das cores obtidas para todas as amostras podem ser decorrentes principalmente da fonte de antocianina utilizada e ao seu grau de pureza (REBELLO *et al*, 2009; LUCHESE, 2018; ESPITIA *et al*, 2015; PERREIRA, 2017).

5.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO MÉDIO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os grupos funcionais presentes no extrato de açaí foram avaliados através do FTIR e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 6.

Figura 6 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do extrato de açaí



Fonte: Autoria Própria (2019).

Os resultados da análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para o extrato de açaí apresentaram bandas largas na região entre 3689 até 3180 cm^{-1} . Essa característica da banda está associada ao alongamento dos grupos OH (SILVA, 2009; PETRIKOSKI, 2013) relacionados aos grupos fenólicos presentes no extrato de açaí. Os picos na região de 2946 e 2882 também foram identificados no antioxidante, sendo que a esta região é geralmente atribuída a deformação das ligações C-H (NUNES, 2014) atreladas a presença de clorofilas no antioxidante (FAVARO *et al.*, 2018), indicando possivelmente, que o fruto possuía maturação precoce.

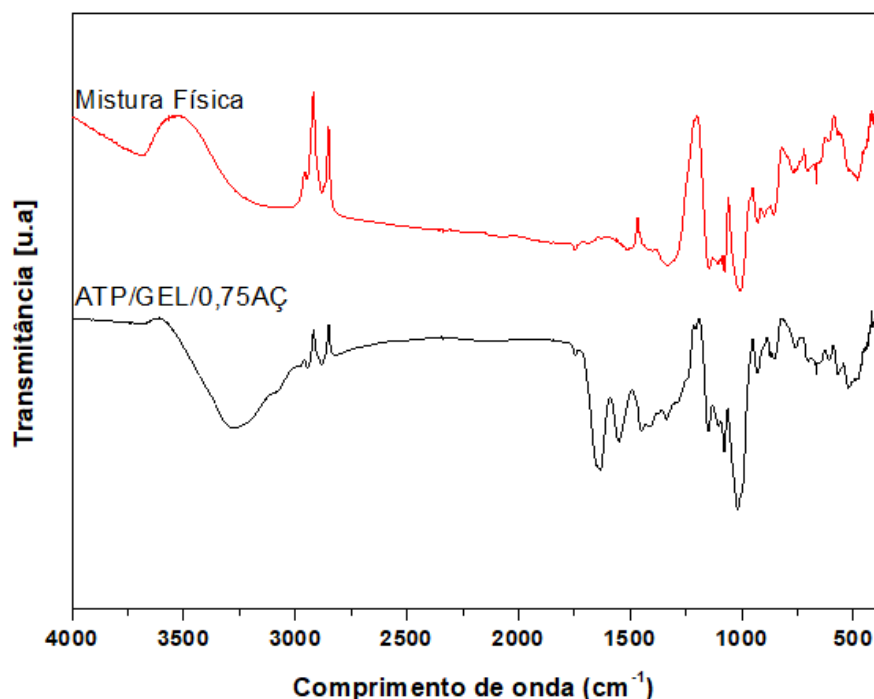
Luchese (2018) identificou no FTIR do resíduo de mirtilo (antioxidante natural), um sinal em 1720 cm^{-1} atribuído ao estiramento de grupos C=O. Este sinal é semelhante ao encontrado no presente trabalho de 1744 cm^{-1} . O pico encontrado em 1405 cm^{-1} apresentou características semelhantes as vibrações de estiramento do

COO⁻, indicando a presença deste grupo no extrato de açaí. Foi identificado um pico na região de 1333 cm⁻¹ está relacionado com as deformações planas em polifenóis (FAVARO *et al.*, 2018).

Similar ao trabalho de Lu e colaboradores (2006), foram identificados picos na região de comprimento de onda entre 1200 e 950 cm⁻¹. Possivelmente, estas bandas estão ligadas ao fato dos grupos funcionais principalmente de carboidratos das moléculas de maltodextrina presentes no extrato de açaí. Já os picos na região de 1147, 1077 e 1019 cm⁻¹ (C-O; C-O-C) estão intimamente relacionados com compostos aromáticos com picos semelhantes aos dos compostos polifenólicos, tais como flavonóides (BARANSKA, *et al.*, 2007; MEDINA-TORRES *et al.*, 2015).

Uma avaliação comparativa entre a estrutura química das diferentes embalagens e das matérias-primas foi realizada por Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A análise da mistura física foi realizada utilizando a forma em pó das matérias-primas da matriz, nas proporções à serem utilizadas na embalagem de maior concentração do extrato. Esses resultados podem ser visualizados nas Figuras 7 e 8.

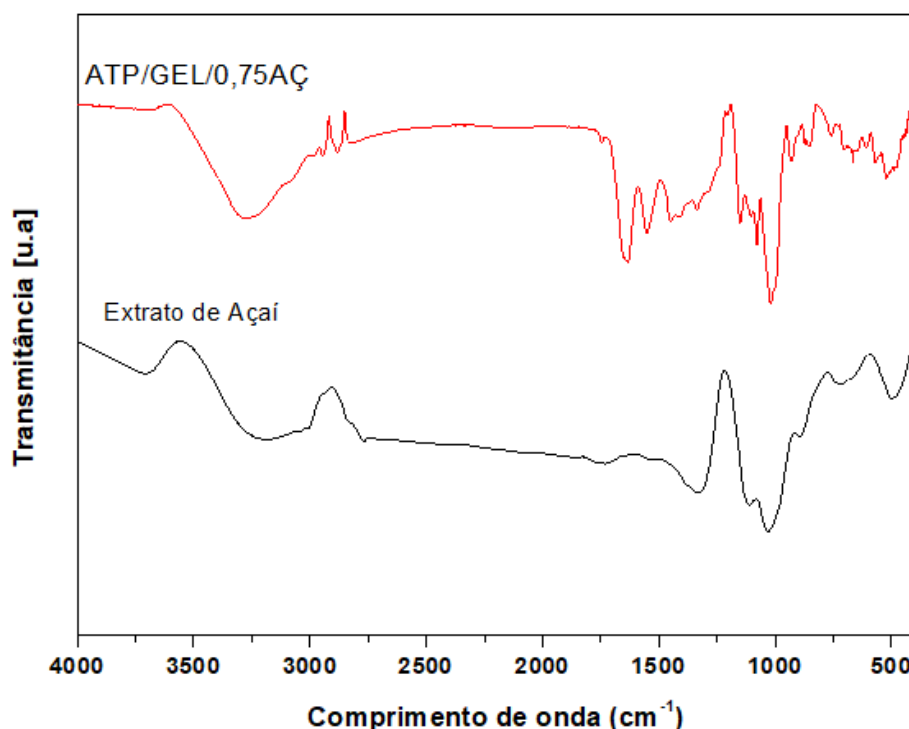
Figura 7 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das ATP/GEL/0,75AÇ com a mistura física dos componentes da matriz



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/0,75AÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros).

Figura 8 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das ATP/GEL/0,75AÇ com o extrato de açaí



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/0,75AÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros).

Quando se compara a mistura física das matérias-primas das embalagens com a formulação ATP/GEL/0,75AÇ, pode-se observar que houve o deslocamento do pico de 3689 na mistura física para 3672 cm^{-1} na embalagem. Estes picos nesta região estão relacionados as ligações de hidrogênio com grupos OH (SOUZA, 2009; PETIKOSKI, 2015). A variação desse pico, pode estar relacionada a interação dos alongamentos das hidroxilas do grupo fenólico do extrato com a água e glicerol presente na embalagem.

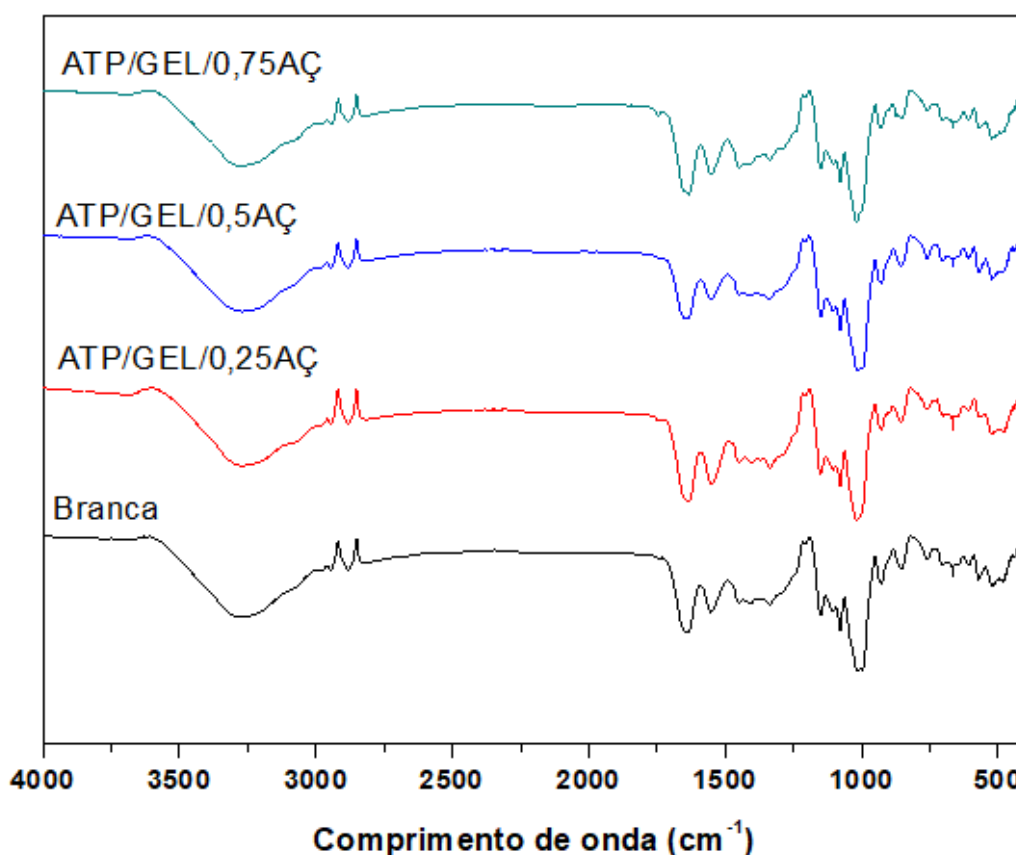
Na faixa de 2946 a 2882 cm^{-1} foram identificados em ambas as amostras (mistura física e embalagem). Esta região é geralmente atribuída a deformação das ligações C-H e CH_2 no amido em pó e no extrato de açaí (HORN, 2012; SERRERO *et al*, 2010).

A principal mudança dos espectros foi observada na faixa de comprimento de onda de 1635 a 1545 cm^{-1} na embalagem ativa, que caracterizam modificações na composição química. As bandas nessa região são características da deformação nos grupos NH_3 , característicos da gelatina (SILVA, 2009; BITTENCOURT, 2013). Na mistura física, o único pico presente foi no comprimento de onda de 1518 cm^{-1} , portanto, a formação desses novos picos pode indicar que houve formação da blenda

dos polímeros após o processo de *casting* na produção da embalagem. A atribuição dos picos (1635 a 1545 cm^{-1}) a gelatina é confirmada pelo espectro representado na Figura 8, uma vez que no espectro de extrato de açaí não há presença destes picos, característicos de deformações simétricas e assimétricas do NH_3 .

Na Figura 9 está representada avaliação comparativa entre a as embalagens branca e ativas.

Figura 9 – Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) das embalagens produzidas



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros) e Branca (embalagem controle).

A formação de picos nas regiões de 3688 , 3683 e 3672 cm^{-1} nas embalagens ativas, de $0,25$, $0,50$ e $0,75\text{ g}$, respectivamente, foram atribuídos a presença do extrato de açaí nas embalagens, visto que na embalagem branca, tal pico não foi identificado. Nesta região estão os picos identificados na Figura 6 como alongamentos das hidroxilas dos compostos fenólicos.

Apesar disso, foi possível verificar que as embalagens desenvolvidas apresentaram picos semelhantes (Figura 9). Na faixa de 3200 cm^{-1} pode-se identificar

um pico largo que possivelmente está indicando a presença de ligações de hidrogênio no sistema e ao estiramento de grupos hidroxila (-OH) de glicose, glicerol e água (MARQUES, 2005, LUCHESE, 2018) tanto nas embalagens ativas quanto no controle.

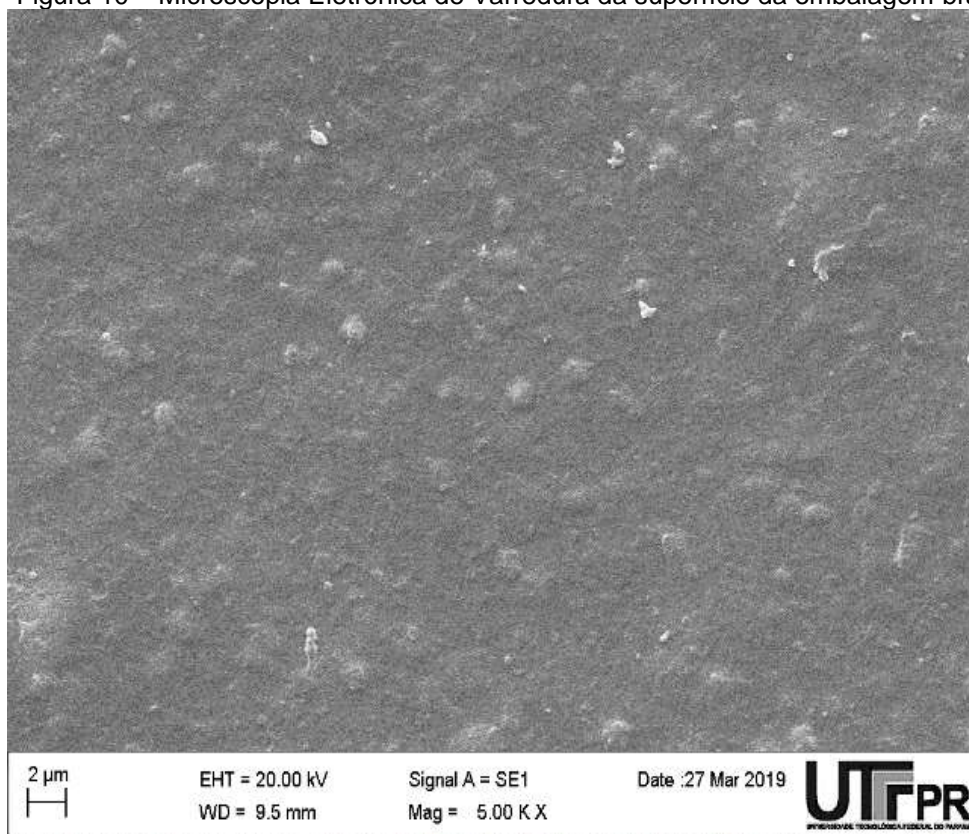
As bandas em 2945 e 2882 cm^{-1} presente em todas os espectros referem-se ao estiramento das ligações C-H dos grupos alcanos característicos de filmes produzidos a base de gelatina bovina e amido (NUNES, 2014; SILVA, 2009) Observa-se, também que as bandas em 1638 cm^{-1} e 1449 cm^{-1} , podem estar relacionadas, respectivamente, à deformação angular assimétrica da ligação N-H e à deformação angular simétrica da ligação N-H e atribuídas à vibração C-N, respectivamente (NUNES, 2014; BITENCOURT, 2013).

Apesar das diferenças visuais de heterogeneidade e nas propriedades mecânicas, as embalagens contendo diferentes frações de extrato de açaí não apresentaram diferenças na análise de FTIR. Comparadas a embalagem controle, também não foram grandes as diferenças no espectro, com exceção do pico próximo a 3600 cm^{-1} . Isso indica que a incorporação do extrato não afetou negativamente a matriz polimérica das embalagens.

5.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Os resultados da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície das embalagens para avaliação da microestrutura estão apresentados nas Figuras 10, 11, 12 e 13.

Figura 10 – Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem branca



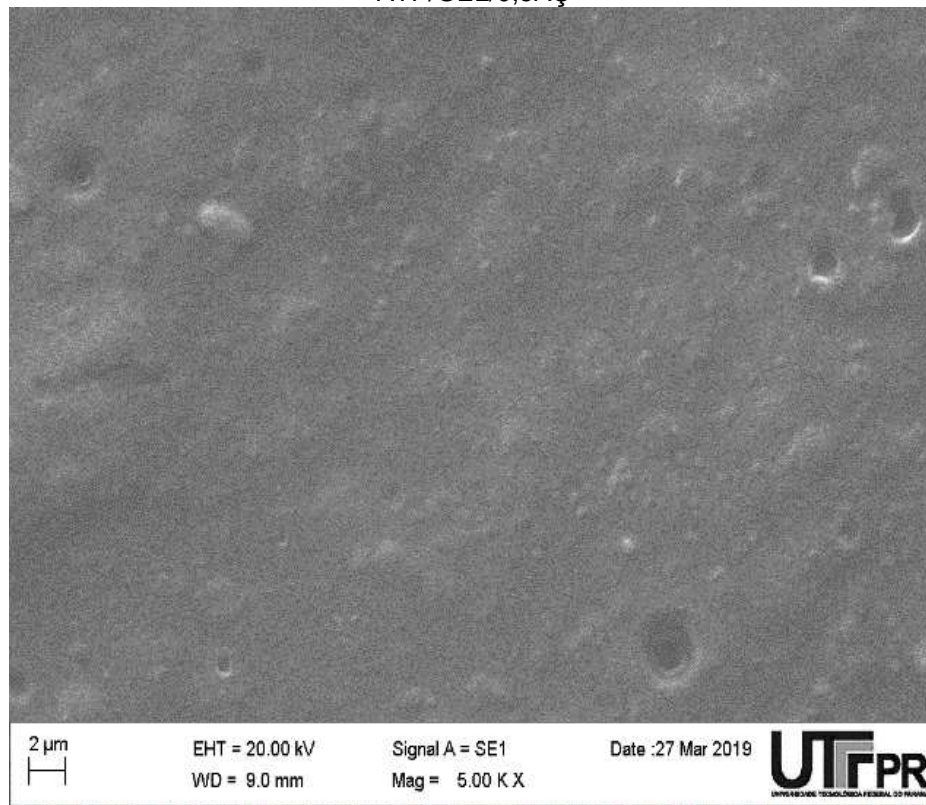
Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura 11 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem ativa ATP/GEL/0,25AÇ



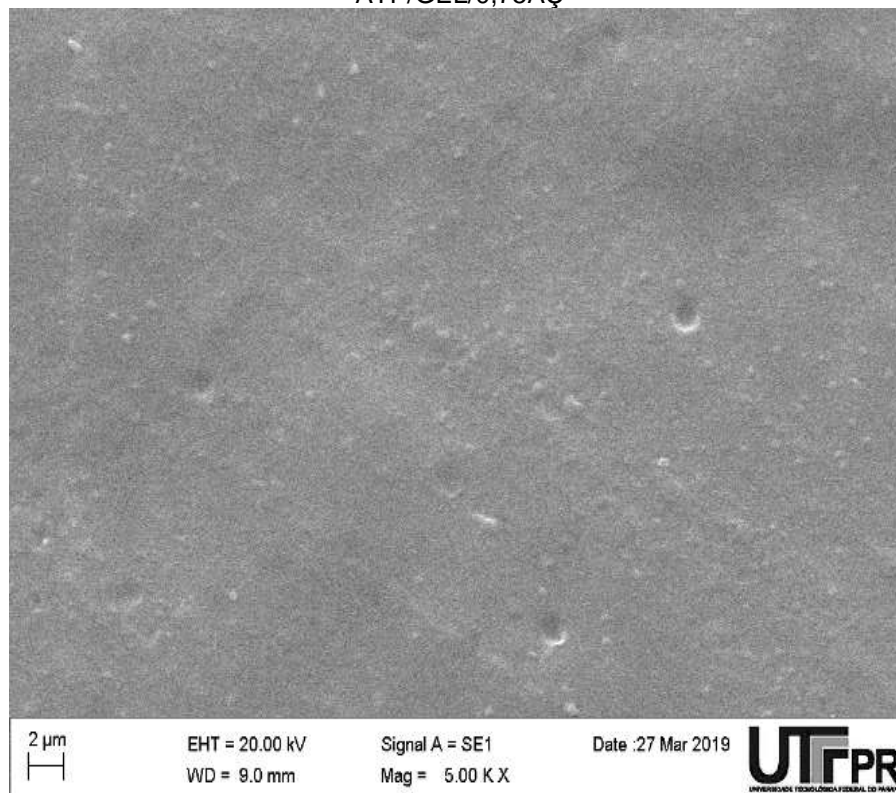
Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura 12 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem ativa ATP/GEL/0,5AÇ



Fonte: Autoria Própria (2019).

Figura 13 - Microscopia Eletrônica de Varredura da superfície da embalagem ativa ATP/GEL/0,75AÇ



Fonte: Autoria Própria (2019).

As embalagens apresentaram superfície homogênea, ou seja, sem rupturas e contínua com alguns microporos ao longo da matriz. Estes microporos devem-se a evaporação contínua da água no processo de secagem do filme, o qual é possível observar na micrografia como poros escuros e arredondados. A avaliação microscópica demonstra que no geral, o aspecto das embalagens produzidas foi heterogêneo (partículas finas não dispersas), porém que não atrapalharam o manuseio da embalagem que estava contínua sem rupturas.

É possível também observar que houve um aparente aumento da rugosidade das amostras com o aumento do teor de extrato de açaí incorporado nas matrizes poliméricas. Tais resultados corroboram com a opacidade do material, que aumentou conforme a quantidade de antioxidante na matriz. A embalagem branca apresentou superfície mais rugosa quando comparadas as ativas, indicando que possivelmente, a adição do antioxidante melhorou as características da embalagem.

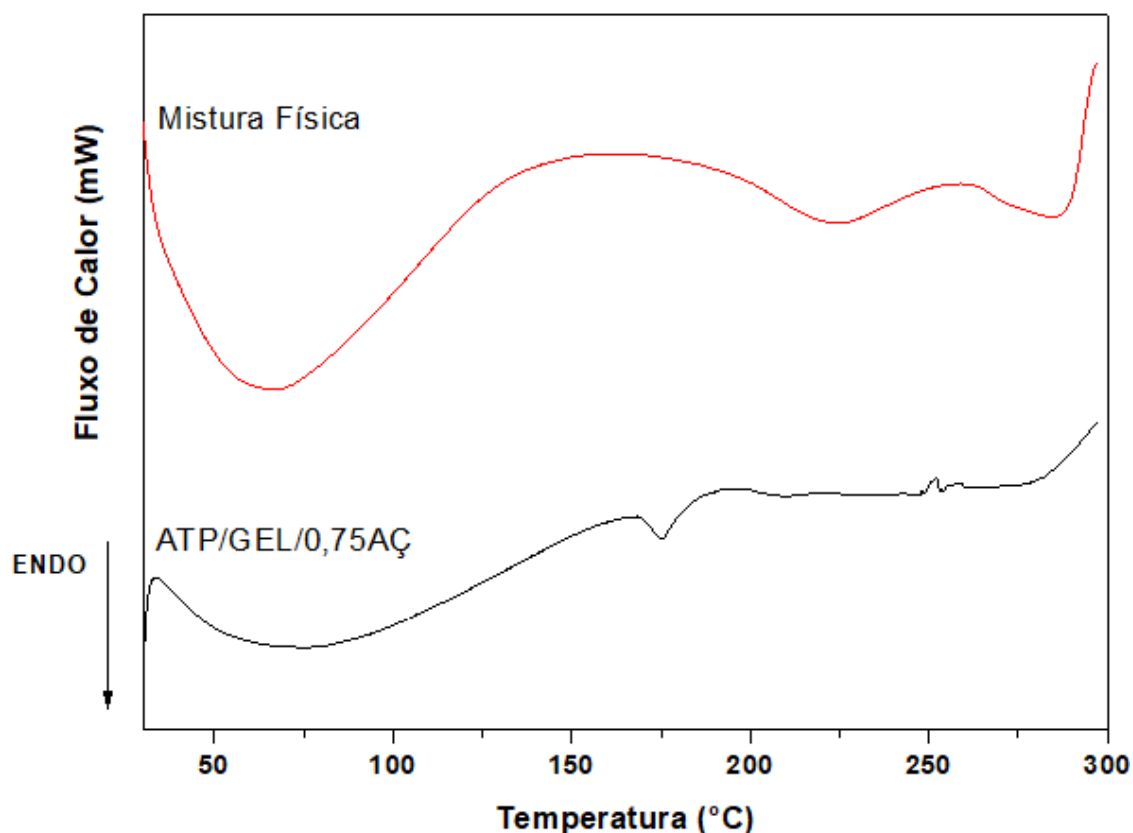
Estes resultados são similares aos obtidos por Espitia e colaboradores (2014) que produziram filmes comestíveis à base de pectina com incorporação de açaí. Os materiais com adição da fruta apresentaram superfície mais suave do que os filmes brancos, sem adição de açaí. Com isso, indica-se que a adição de compostos fenólicos, agregados aos biopolímeros da matriz, produzem filmes comestíveis ativos e com superfícies menos rugosas do que dos filmes controle.

Quando analisamos as MEV pode-se observar que os materiais não apresentaram separação de fase, indicando uma incorporação total do antioxidante na matriz polimérica após a homogeneização em ultra turrax. Esses resultados podem ser atribuídos às interações dos compostos fenólicos presentes no extrato de açaí com os outros componentes utilizados: amido e glicerol.

5.9 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

As curvas DSC da mistura física das matérias-primas e das embalagens prontas podem ser observadas na Figura 14 e 15.

Figura 14 - Calorimetria exploratória diferencial das ATP/GEL/0,75AÇ com a mistura física dos componentes da matriz

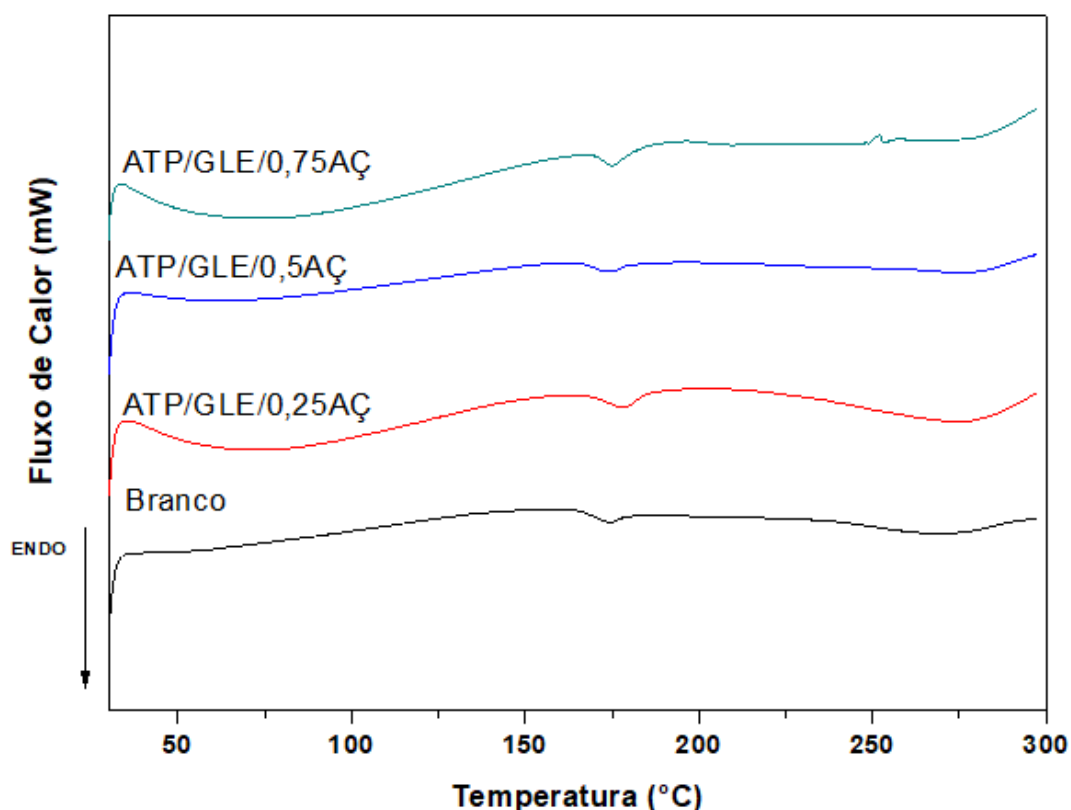


Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros).

Em curvas de DSC é possível detectar transformações endotérmicas, como o ponto de fusão, e transições exotérmicas, dentre elas, podem citadas cristalizações e transições de segunda ordem (MULLER, 2016; PEREIRA, 2008; PETRIKOSKI, 2013). O comportamento da curva da mistura física é característico de várias substâncias durante a análise, ou seja, possivelmente identifica o ponto de fusão dos três compostos. Quando comparamos com a embalagem pronta é possível identificar um único pico endotérmico na temperatura 176 °C. Isso indica, que quando a mistura dos três materiais foi realizada, juntamente com o plastificante, houve a formação de um único evento, característico de materiais poliméricos.

Figura 15 - Calorimetria exploratória diferencial das embalagens produzidas



Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros e Branca (embalagem controle).

Foram analisadas as temperaturas máximas de fusão dos picos DSC das embalagens produzidas, entretanto, não houveram grandes variações destes valores. Fakhouri (2009) produziu pela técnica *casting* filmes de gelatina tipo A e amido de milho lipofílico, plastificado com glicerol. A autora identificou duas transições endotérmicas intensas nas regiões de 58 a 68°C e 80 a 95°C. No presente trabalho foi possível identificar um pico pouco intenso, em temperaturas próximas a encontradas por Fakhouri (2009). Este evento pode estar associado a evaporação da água em todas as embalagens.

Tanto para o amido puro, quanto para gelatina pó foi observado na literatura picos endotérmicos bastante largos na temperatura próxima a 123°C, relacionado com gelatinização dos amido e fusão de parte da gelatina (NUNES, 2014). Com base nisso é possível observar um acréscimo grande na temperatura de geleificação/fusão para as embalagens elaboradas, o que pode estar atrelado a organização intermolecular devido a adição do extrato de açaí.

Na embalagem branca, a máxima temperatura neste segundo evento notado foi de 173 °C, enquanto para as embalagens ativas, este pico apresentou um aumento

pequeno desta temperatura até 176 °C. Esses resultados indicam que é necessária uma temperatura mais alta para que ocorra a degradação das embalagens produzidas neste trabalho, sendo assim, os resultados demonstram que o material apresenta resistência a altas temperaturas e estabilidade térmica (MÜLLER, 2016; LUCHESE, 2018).

5.10 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DO EXTRATO E DAS EMBALAGENS

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos em mgEAG/100g do extrato de açaí seco e das embalagens produzidas, branca e de concentração 0,75 gEAÇ/g polímero para fins de comparação. Os resultados foram expressos em ácido gálico equivalente. A capacidade antioxidante do extrato de açaí em pó, das embalagens branca e com a incorporação do antioxidante em concentração 0,75 g extrato/g polímero foram realizadas via atividade sequestradora do radical livre 2,2-difenil-1-picrilhidrazil (DPPH) e os resultados estão descritos na Tabela 5.

Tabela 5 - Compostos fenólicos totais do extrato de açaí, da embalagem branca e ATP/GEL/0,75AÇ

Amostra	CF (mg de EAG/100 g)	DPPH (g _{amostra} /g _{DPPH})
Extrato de Açaí	15,50 ± 1,35 ^a	74,90 ± 23,34 ^a
Branca	4,46 ± 0,34 ^b	1141,60 ± 29,97 ^c
ATP/GEL/0,75AÇ	6,90 ± 0,70 ^b	748 ± 6,73 ^b

Fonte: Autoria Própria (2019).

Legenda: ATP/GEL/gEAÇ (filme composto de amido termoplástico, gelatina e gEAÇ/g de polímeros e Branca (embalagem controle).

Nota: 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 resultados desta análise comprovam a presença dos compostos fenólicos no extrato de açaí em pó. Na análise de extrato de açaí (*Euterpe oleracea*) seco por *spray dryer*, Malherbi (2018) relatou valores semelhantes dos encontrados neste estudo sendo este de 13,40 mgEAG/g de extrato. Nakata e colaboradores (2017) determinaram os compostos fenólicos da polpa de açaí e obtiveram valores superiores aos relatados para o extrato de açaí. Os autores encontraram uma média de $346,14 \pm 8,62$ mg EAG/100g indicando que o teor encontrado na polpa é superior ao antioxidante no presente estudo.

Rufino e colaboradores (2010), estudaram os compostos fenólicos e capacidade antioxidante em extratos aquosos-orgânicos de 18 frutos tropicais brasileiros. Os autores classificaram os frutos em três categorias: baixa (<100 mg

GAE/100 g), médio (100–500 mg GAE/100 g) e alto (> 500 mg GAE/100 g) para amostras à base de matéria fresca e baixa (<1000 mg GAE/100 g), médio (1000-5000 mg GAE/100 g) e alta (> 5000 mg GAE/100 g) na matéria seca. O teor de compostos fenólicos do extrato aquoso do açaí obtidos pela autora, foram classificados como intermediários. Esse valor foi de 454 mg GAE/100 g e 3268 mg GAE/100 g para as análises das frutas frescas e secas, respectivamente.

As diferenças observadas nos resultados obtidos podem ser devido a fatores genéticos, como as condições ambientais e grau de maturidade dos frutos, bem como o processamento e o armazenamento (SÁNCHEZ-MORENO, 2002).

As embalagens estudadas tiveram valores inferiores de compostos fenólicos quando comparadas ao extrato, entretanto, entre si, estes valores não apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$). A embalagem com adição do antioxidante não apresentou significativamente, teor de compostos fenólicos de acordo com esta análise. Entretanto, isso pode estar relacionado ao fato do solvente álcool etílico não ter extraído os compostos da matriz polimérica devido à forte interação das ligações geradas. Isso porque, as análises estruturais comprovaram a presença de extrato de açaí na matriz das embalagens, portanto, possivelmente estes não foram quantificados pela análise.

Eça e colaboradores (2015) analisaram o teor de compostos fenólicos de extratos de acerola, caju, mamão, pequi e morango puros e após incorporação a filmes de pectina. Os autores observaram que nos extratos puros a quantidade de compostos fenólicos era superior ao valor obtido na embalagem pronta. Entretanto, esses valores correspondiam acima de 50% do valor teórico de compostos fenólicos adicionado as formulações ativas.

Dantas e colaboradores (2012) afirmaram que embalagens ativas com incorporação de polpas de frutas a matriz de amido de mandioca, plastificada com glicerol, são viáveis. Isso porque, podem ser aplicadas como embalagem e reduzir consideravelmente a oxidação de alimentos lipídicos.

5.11 CAPACIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DE AÇAÍ E DA EMBALAGEM ATIVA

A avaliação da atividade antioxidante do extrato de açaí demonstrou um valor de 74,90 g amostra/g DPPH. Esse valor se assemelha ao trabalho de Carvalho *et al.*

(2017) que relataram valores acima dos encontrados neste estudo, variando de 17,86 a 71,54 g/g DPPH em amostras liofilizadas de açaí (*Euterpe oleracea*). Malherbi (2018) ao avaliar a capacidade antioxidante do extrato de açaí (*Euterpe oleracea*) seco em pó e jabuticaba (*Myrciaria cauliflora*), obteve resultados inferiores aos encontrados neste trabalho, cujos valores foram de 1,21 e 1,43 g/g DPPH, respectivamente.

A variação dos resultados obtidos, comparando com os resultados dos autores mencionados, pode 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; MALHERBI, 2018).

As embalagens ativas e branca apresentaram valores superiores ao extrato, indicando que a incorporação do antioxidante na matriz da embalagem de amido de mandioca e gelatina, reduziu a capacidade de captura do radical OH. Esses resultados corroboram com as análises de estrutura e variação de cor que confirmaram a presença do extrato de açaí na matriz do filme.

Bitencourt (2013) produziu filmes à base de gelatina com adição de extrato etanólico de cúrcuma e avaliou a capacidade antioxidante dos filmes análise de captura de radical DPPH. O valor encontrado para a porcentagem de sequestro do radical DPPH foi em torno de 80 %, em relação ao filme com a maior concentração do antioxidante. De maneira similar, a autora Siripatrawan e Harte (2010) verificaram que o filme produzido à base de quitosana com adição de extrato de chá verde apresentou porcentagem de sequestro do radical DPPH em torno de 50 %. Estes resultados indicam que a incorporação dos extratos na matriz polimérica, permitem que as embalagens possuam atividade antioxidante.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível desenvolver a formulação e metodologia mais adequada para obtenção das embalagens biodegradáveis a partir do amido de mandioca e gelatina. Além disso, foi possível incorporar na matriz biopolimérica diferentes concentrações de extrato de açaí.

As embalagens ativas não apresentaram valores com diferenças significativas ($p > 0,05$) de permeação ao vapor de água (PVA) comparadas a branca. A resistência à tração (RT) das embalagens ativas com 0,5AÇ foram inferiores a embalagem branca e superiores em relação a elongação (ELO) entre os mesmos filmes. As perdas das propriedades mecânicas foram em relação a embalagem controle, entretanto, apresentaram valores de 18,15 até 40,29 MPa da tensão de ruptura e de 6,01 a 18% de elongação.

A adição do extrato de açaí promoveu uma tonalidade de coloração próxima ao roxo (caracterizada pelo aumento dos valores de a^*) nas embalagens ativas. Porém, após a imersão em pH ácido, as diferenças de cor foram visivelmente perceptíveis ao olho humano, tendendo mais a coloração vermelha.

Quanto a solubilidade das embalagens, quando adicionado o antioxidante foi testado, observou-se que esta propriedade não foi influenciada, sendo que esta foi considerada parcialmente insolúvel. Esses valores corroboram com os valores obtidos de umidade, no qual houve um aumento desta propriedade com a adição do antioxidante na ATP/GEL/0,75AÇ em relação a embalagem controle.

As superfícies dos filmes compostos ativos desenvolvidos mostraram-se menos rugosas com a adição do antioxidante na embalagem. Com isso, é possível concluir que a homogeneização do extrato de açaí foi efetiva. A análise de Espectroscopia de infravermelho médio com transformada de Fourier (FTIR) confirmou a presença da blenda formada pelos biopolímeros constituintes da matriz polimérica, além de que, o extrato de açaí incorporou a esta blenda. A análise de DSC comprovou que os materiais produzidos possuem estabilidade térmica, ou seja, são resistentes a altas temperaturas. As análises antioxidantes e de compostos fenólicos da embalagem ativa e do extrato de açaí apresentaram atividade antioxidante.

Pode-se concluir que os resultados obtidos neste trabalho podem ser úteis para futuros estudos e aplicações em produtos alimentícios, pois as embalagens produzidas se mostraram com boas propriedades mecânicas, alterações na coloração

conforme submissão da embalagem em pH ácido e elevada resistência a temperaturas.

TRABALHOS FUTUROS

Algumas sugestões são recomendadas para pesquisas futuras que objetivam a continuação do presente estudo, tais como, a aplicação em alimento para identificação de qualidade através da mudança de coloração da embalagem e vida útil do alimento. Além disso, testar outras diferentes concentrações do extrato de açaí ou outro agente antioxidante na matriz polimérica e por fim, testar a biodegradabilidade das embalagens produzidas.

REFERÊNCIAS

- ALVES, R. C. *et al.* Caracterização físico-mecânica de biofilmes comestíveis à base de gelatina e de amidos de milho e mandioca. In: Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica, 11., 2015, Campinas. **Anais...** Campinas: Unicamp, 2015, v.1., p.1686-1691.
- ALBU, S. *et al.* Potential for the use of ultrasound in the extraction of antioxidants from *Rosmarinus officinalis* for the food and pharmaceutical industry. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 11, p. 261–265, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E96/96M-16: Water Vapor Transmission of Materials. E96/96M-16, p. 1–12, 2016.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 882–18: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. D 882-18, v. 14, p. 1–10, 2018.
- AVÉROUS, L.; FRINGANT, C.; MORO, L. Plasticized starch-cellulose interactions in polysaccharides composites. **Polymer**, v. 42; p. 6565-6572; 2001.
- BARANSKA, M., *et al.*, Chemotaxonomy of Aromatic Plants of the Genus *Origanum* via Vibrational Spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 1241-1247, 2015.
- BERTAN, L. C. *et al.* Effect of fatty acids and “Brazilian elemi” on composite films based on gelatin. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 73–82, 2005.
- 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 em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- BITENCOURT, C. M. **Desenvolvimento e aplicação de filmes à base de gelatina aditivados com extrato etanólico de cúrcuma (*Curcuma longa* L.)**. 2013. 108 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2013.
- BRAGA, L. R.; PERES, L. Novas tendências em embalagens para alimentos: Revisão. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 28, n. 1, p. 69-84, jan./jun. 2010.
- BRANDELERO, R. P. H.; ALMEIDA, F. M. DE; ALFARO, A. Microestrutura e propriedades de filmes de amido-álcool polivinílico-alginato adicionados de óleos essenciais de copaíba e capim limão. **Química Nova**, v. 38, n.7, p. 910-916, 2015.
- BORDIGNON, C. L. J. *et al.* Influência do pH da solução extrativa no teor de antocianinas em frutos de morango. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 29(1), p. 183-188, jan.-mar. 2009
- CAETANO, A. C. *et al.* Extração de antioxidantes de resíduos agroindustriais de

acerola. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 12, n. 2, p. 155–160, abr./jun. 2009.

CARVALHO, A. V. et al. 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.

CATALANI, L. M. et al., Fibras alimentares. **Revista Brasileira de Nutrição Clínica**, v. 18, 178-182, 2003.

CIPRIANO, P. D. A. **Antocianinas de Açai (*Euterpe Oleracea* Mart.) e casca de Jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) na formulação de bebidas isotônicas**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, MG, 2011

DANTAS, E. A. et al. Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. **Ciência Rural**, v. 45, n. 1, p. 142–148, 2015.

DIPALMO, T.; CRUPI, P.; PATI, S.; CLODOVEO, M. L.; DI LUCCIA, A. (2016). Studying the evolution of anthocyanin-derived pigments in a typical red wine of Southern Italy to assess its resistance to aging. **LWT - Food Science and Technology**, v. 71, p. 1-9.

DORMAN, H. J. D. et al, Characterisation of the antioxidant properties of de-dourised aqueous extracts from selected Lamiaceae herbs. **Food Chemistry**, v. 83, p. 255–262, 2003.

ESPITIA, P. J. P. et al. 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, 2014.

EÇA, K. *et al.* Development of Active Films From Pectin and Fruit Extracts: Light Protection, Antioxidant Capacity, and Compounds Stability. **Journal of Food Science**, v. 80, n.11, p 89-96, 2015.

FAKHOURI, F. M. **Bioplásticos flexíveis e biodegradáveis à base de amido e gelatina**. 2009. 271 f. Tese (Doutorado em Tecnologia dos Alimentos) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

FAKHOURI, F. M. et al. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57–64, 2015.

FANG, Z. et al. Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science and Technology**, v. 61, n. 2, p. 60–71, 2017.

FARIAS, M. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighiaemarginata* D.C.). **Química Nova**, v.35, n.3, p.546-552, 2012.

- FAVARO, L. I. L. et al. Physicochemical characterization of a crude anthocyanin extract from the fruits of jussara (*Euterpe edulis* Martius): Potential for food and pharmaceutical applications. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, n. 10, p. 2072–2088, 2018.
- FERREIRA, D. S. et al. Antioxidant Capacity and Chemical Characterization of Açaí (*Euterpe oleracea* Mart.) Fruit Fractions. **Food Science and Technology**, v. 4, n. 5, p. 95–102, 2016.
- 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. 811–816, 2006.
- FUKUMOTO, L. R.; MAZZA, G. Assessing Antioxidant and Prooxidant Activities of Phenolic Compounds. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 48, p. 3597-3604, 2000.
- GARCIA, V. et al. Structural Changes of Cassava Starch Granules after Heating at Intermediate Water Contents. **Forschungsbeiträge/Research Papers**. v. 49, n. 5, p. 171–179, 1997.
- GARCÍA, M. A., et al. Characterization of starch and composite edible films and coatings, in Edible Films and Coatings for Food Applications. **Springer Science and Business**, p. 169–210, 2009.
- GENNADIOS A. et al., Edible coatings and films based on proteins. **Edible coatings and films to improve food quality**. Technomic Publishing Co, Inc. Lancaster USA, 1994.
- GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 29, n. 1, p. 39–50, 1994.
- HELMAN, H. Os bastidores da cor – manual de consulta. **Cromex**, São Paulo, 2004.
- 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**, Oxford, v. 25, 1085-1097, 2011.
- HORN, M. M. **Blendas e filmes de quitosana/amido de milho: estudo da influência da adição de polióis, oxidação do amido e razão amilose/amilopectina nas suas propriedades**. 2012. 144 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.
- KANG, J. et al. Flavonoids from acai (*Euterpe oleracea* Mart.) pulp and their antioxidant and anti-inflammatory activities. **Food Chemistry**, v. 128, n. 1, p. 152–157, 2011.
- KAUR, C.; KAPOOR, H. C. Antioxidants in fruits and vegetables - The

millennium's health. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 36, p. 703-725, 2001.

LEONEL, M.; CEREDA, M. P. Caracterizando tuberosas amiláceas. **Ciências e Tecnologias de Alimentos, Campinas**, v. 22, n. 1, p. 65–69, jan./abr. 2002.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C. *et al.* Active antioxidant packaging films: Development and effect on lipid stability of brined sardines. **Food Chemistry**, v. 131, n. 4, p. 1376–1384, 2012.

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

LOURDIN, D.; VALLE, G. DELLA; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. **Carbohydrate Polymers**, v. 27, n. 4, p. 261–270, 1995.

LUCHESE, C. L. **Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de amido contendo subprodutos provenientes do processamento de alimentos**. 2018. 226 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2018.

LU W. *et al* A high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry method for quantitation of nitrogen-containing intracellular metabolites. **J Am Soc Mass Spectrom**, 17, 37–50, 2006.

MACHADO, B. A. S. *et al.* Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.

MAISANABA, S. *et al.* 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 da Polpa De Guabiroba (*Campomanesia xanthocarpa*)**. 2015. 87 f. Monografia (Trabalho de conclusão de curso em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2015.

MALHERBI, N. M. **Desenvolvimento e caracterização de embalagens biodegradáveis ativas: estudo da eficácia antioxidante para azeite de oliva extravirgem**. 2018. 108 f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Fronteira Sul, Laranjeiras do Sul, 2018.

MALI, S. *et al.* Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, n. 4, p. 379–386, 2002.

MALI, S. *et al.* Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier

properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453–460, 2006.

MARQUES, P. T. **Propriedades térmicas, mecânicas e reológicas de filmes de amido de mandioca: efeito da adição de plastificante e de agentes reticulantes**. 2005. 138 f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.

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.

MEDINA-TORRES, L. et al., Spray drying microencapsulation of cinnamon infusions (*Cinnamomum zeylanicum*) with maltodextrin. **Food Science and Technology**, v. 64, p. 571-577, 2015.

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

MÜLLER, P. S. **Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável de amido de pinhão e de mandioca com antioxidantes e antimicrobianos naturais para conservação de manteiga orgânica**. 2016. 178 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2016.

NAKATA DA SILVA, A. K. et al. Composição nutricional e capacidade antioxidante da polpa de açaí (*Euterpe oleracea* M.). **Revista Brasileira de Tecnologia Agroindustrial**, v. 11, n. 1, p. 2205–2216, 2017.

NUNES, Y. L. **Preparação e caracterização de bioblendas poliméricas a partir de gelatina bovina e de tilápia com amido de milho**. 2014. 113 f. Dissertação (Mestre em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande Do Norte, Natal, 2014.

OLIVEIRA DE SOUZA, M. et al. Diet supplementation with acai (*Euterpe oleracea* Mart.) pulp improves biomarkers of oxidative stress and the serum lipid profile in rats. **Nutrition**, v. 26, n. 7–8, p. 804–810, 2010.

OLIVEIRA FARIA, F.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487–492, 2012.

PADILHA, A. C.; ROMIO, A.P.; BRUSAMARELLO, C. Z. Incorporação de Natamicina em Filme à Base de Fécula de Mandioca/Alginato/Álcool Polivinílico In: IV Workshop de Ciência, Tecnologia e Inovação, Francisco Beltrão, p 1-3, v. 2, 2017,. **Anais eletrônicos...** Disponível em: < <https://wcti.fb.utfpr.edu.br/anais/anaiswcti2017.pdf>>. Acesso em: 17 jun. 2019.

PARK, H. J.; CHINNAN, M. S. Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. **Journal of Food Engineering**, v. 25, n. 4, p.

497–507, 1995.

PELLISSARI, F.M. **Produção e caracterização de filmes de amido de mandioca, quitosana e glicerol com incorporação de óleo essencial de orégano**. 2009. 122p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2009.

PEREIRA, P. F. D. M. **Desenvolvimento de filmes à base de biopolímeros para aplicação como embalagens inteligentes**. 2017. 73 f. Tese (Doutorado em Ciência) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

PERESSINI, D. et al. Starch-methylcellulose based edible films: Rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, v. 59, n. 1, p. 25–32, 2003.

PESSANHA, K. L. F. **Elaboração e caracterização físico-química de filmes de amido adicionados de açaí (*euterpe oleracea mart.*) Liofilizado**. 2016, 115 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Universidade Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2016.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia**. 2013. 130 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, 2013.

PÉREZ-GAGO, M. B.; KROCHTA, J. M. Lipid particle size effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein/beeswax emulsion films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 49, n. 2, p. 996–1002, 2001.

PINHEIRO, A. C. et al. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim da Biotecnologia**, v. 18, p. 18–29, 2010.

RABELLO, M. **Aditivação de polímeros**, São Paulo: Editora Artliber, 2000, p. 242.

RAHMAN, M. M.; et al. Superoxide radical and peroxy nitrite-scavenging activity of anthocyanins; structure activity relationship and their synergism. **Free radic Res**, v. 40, p. 993-1002, 2006.

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

RAVELLI, D. **Estabilidade oxidativa de óleo de soja adicionado de extratos de especiarias: correlação entre parâmetros físico-químicos e avaliação sensorial**. 2011, 114 f. Dissertação (Mestre em Ciências) - Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2011.

REBELLO, D. F. P. Novas tecnologias aplicadas às embalagens de alimentos. **Revista Agroambiental**, v. 1, n. 3, p. 221-230, 2009.

REZAIRE, A.; ROBINSON, J. C.; BEREAU, 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.

ROMIO, A.P. et al. Encapsulação do carvacrol em filmes comestíveis de amido de mandioca e gelatina. In: WORKSHOP DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 9., 2017, São Carlos. **Anais eletrônicos...** São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2017. Disponível em: <http://www.cnpdia.embrapa.br/workshopnano/wp-content/uploads/2017/11/Anais_IX_1Workshop_de_Nanotecnologia.pdf>. Acesso em: 15 set. 2018.

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 ABTS⁰⁺. **Embrapa Agroindústria Tropical. Comunicado Técnico**, 2007.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Bioactive compounds and antioxidant capacities of 18 non-traditional tropical fruits from Brazil. **Food Chemistry**, v. 121, n. 4, p. 996–1002, 2010.

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

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

SCHAUSS, A. G. et al. Phytochemical and Nutrient Composition of the Freeze-Dried Amazonian Palm Berry, *Euterpe oleraceae* Mart. (Acai). **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 22, p. 8598–8603, 2006.

SCHRECKINGER, M. E. et al. Berries from South America: A Comprehensive Review on Chemistry, Health Potential, and Commercialization. **Journal of Medicinal Food**. v. 13, n. 2, p. 233–246, 2010.

SEERAM, N. P. et al. Berries. (Eds). **Nutritional Oncology**. p. 632, p. 615-628, 2006.

SERRANO, P. DE O.; FRANCO, C. M. L. Modificação Hidrotérmica. **Brazilian Journal of Food Technology**, 2005.

SERRERO, A. et al., Polysaccharide gels based on chitosan and modified starch: structural characterization and linear viscoelastic behavior. **Biomacromolecules**, v. 11, p. 1534-1543, 2010.

SILVA-PEREIRA, M. C. et al. Chitosan/corn starch blend films with extract from *Brassica oleraceae* (red cabbage) as a visual indicator of fish deterioration. **LWT - Food Science and Technology**, v. 61, n. 1, p. 258–262, 2015.

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, 148 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2009.

SINGLETON, V. L.; ORTHOFER, R.; LAMUELA-RAVENTÓS, R. M. Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. **Methods in Enzymology**, v. 299, p.152-178, 1999.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 24, p. 770-775, 2010.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 08, n. 01, p. 60-67, 1999.

SOUZA, C. M. M.; et al. Fenóis Totais e Atividade Antioxidante de Cinco Plantas Medicinais. **Química Nova**, v. 30, p. 351-355, 2007.

SOUZA, C. O. D.; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpa de manga e acerola. **Química Nova**, v. 35, n. 02, p. 262-267, 2012.

TERCI, D.B.L.; ROSSI, A.V. (2002). Indicadores naturais de pH: usar papel ou solução? **Química Nova**, v. 25, no4, p. 684-688.

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

TERAO, J. Dietary flavonoids as antioxidants. **Forum of Nutrition**, v. 61, p. 87–89, 2009.

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. 1069–1079, 2011.

VERMEIREN, L. et al. Development in the Active Packaging of Foods. **Journal of Food Technology in Africa**. v.5, n. 1, p. 6-12, 1999.

VIEIRA, M. G. A.; et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, p. 254–263, 2011.

WANG, X.; et al. **Food Bioproducts Processing**, v. 147, 2010.

WOLF, K. **Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno.** 2007, 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2007.

YOSHIDA, C. M. P. et al. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. **LWT - Food Science and Technology**, v. 55, n. 1, p. 83–89, 2014.

YUYAMA, L. K. O.; BARROS, S. E.; AGUIAR, J. P. L. Quantificação de fibra alimentar em algumas populações de cubiu (*Solanum sessiliflorum Dunal*), Camucamu (*Myrciaria dubia*) e Açáí (*Euterpe oleracea*). **Acta Amazonica**, v. 32, n. 3, p. 491–497, 2002.

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