

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

CAMILA MARIA MARINHO LEME

**APLICAÇÃO DE FILMES DE TPS/PBAT PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO
REATIVA CONTENDO ANTIOXIDANTES NATURAIS NA CONSERVAÇÃO DE
CASTANHA-DO-PARÁ**

CAMPO MOURÃO

2021

CAMILA MARIA MARINHO LEME

**APLICAÇÃO DE FILMES DE TPS/PBAT PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO
REATIVA CONTENDO ANTIOXIDANTES NATURAIS NA CONSERVAÇÃO DE
CASTANHA-DO-PARÁ**

**Application of TPS/PBAT films produced by reactive extrusion containing
natural antioxidants in the conservation of Brazilian nuts**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Alimentos da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Orientador(a): Prof Dr. Odinei Hess Gonçalves
Coorientador(a): Profa MSc. Anielle de Oliveira

CAMPO MOURÃO

2021



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es).

Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

CAMILA MARIA MARINHO LEME

**APLICAÇÃO DE FILMES DE TPS/PBAT PRODUZIDOS POR EXTRUSÃO
REATIVA CONTENDO ANTIOXIDANTES NATURAIS NA CONSERVAÇÃO DE
CASTANHA-DO-PARÁ**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação
apresentado como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia de Alimentos da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR).

Data de aprovação: 29/novembro/2021

Stéphani Caroline Beneti
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Bogdan Demzuck Junior
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Odinei Hess Gonçalves
Doutorado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CAMPO MOURÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e aos meus pais Manoel e Edileuza por me concederem a vida e me apoiarem em todas as etapas da minha vida, me amparando nos momentos mais difíceis e sempre me incentivando a ser uma pessoa melhor.

Agradeço aos meus irmãos Ana Carolina e Leandro, que sempre me deram forças e conselhos para seguir em frente.

Aos meus amigos de faculdade, em especial Ana Rita Zulim, Hellen Paulino e Giovana Mokarzel, que estiveram comigo em todos os momentos durante a graduação, estudando e me apoiando.

Aos amigos de longa data Francielli Ferreira, Winderson Soares, Ana Alice Soares, Ana Paula Soares, Rodrigo Ishizaka, Lorena Begali, Andressa dos Santos e Bruna Nascimento, que se fizeram presentes durante esta etapa através de ligações e mensagens tornando a caminhada mais tranquila.

As minhas amizades iniciadas durante o intercâmbio, Amanda Michells, Kessiany Ribeiro, Shirley Sampaio, Livia Constant, Rubia Correa e Jéssica Lopes, que se tornaram minha família em Portugal e me deram todo suporte que era preciso.

A minha orientadora do Trabalho de Conclusão de Curso I, Fernanda Vitória Leimann que me forneceu as direções iniciais para este trabalho e me auxiliou ao máximo enquanto foi possível.

E por fim, ao meu orientador Odinei Hess Gonçalves, que me ajudou a alcançar um estágio no período de intercâmbio para que eu pudesse estar em constante evolução e aprendizado e não mediu esforços para a conclusão deste trabalho.

A vocês e a todos que contribuíram indiretamente na minha jornada, minha eterna gratidão.

RESUMO

Os lipídios são componentes encontrados nos alimentos e são quimicamente instáveis pois estão suscetíveis às reações de oxidação que causam o sabor rançoso nos alimentos. A adição de antioxidantes naturais, como a curcumina, pode prevenir estas reações, além de reduzir o risco de toxicidade potencial por migração. A água do cozimento do pinhão também mostrou um potencial antioxidante significativo. Sua adição direta ao alimento pode levar a mudanças sensoriais, o que tem direcionado as pesquisas no sentido de adicionar tais compostos nas embalagens poliméricas dos alimentos. O amido termoplástico (TPS) é um polímero biodegradável produzido por meio da conversão do amido nativo sob calor e cisalhamento na presença de plastificantes. Quando comparado aos polímeros termoplásticos comuns, o TPS apresenta desvantagens que podem ser contornadas pela adição de outros polímeros sintéticos para produzir embalagens compatíveis com as embalagens plásticas convencionais. A blenda de TPS e poli(butileno adipato-cotereftalato) (PBAT) é a mais competitiva economicamente. No presente trabalho, castanhas-do-Pará foram embaladas em filmes de TPS/PBAT contendo antioxidantes naturais (curcumina e água do cozimento do pinhão). Os tipos de embalagem utilizadas foram: CN (embalagem controle sem antioxidante), CCS (embalagens com curcumina solúvel em água a 0,5%p/p) e CP (embalagem com extrato de pinhão a 0,5%p/p). As embalagens foram acondicionadas a 10, 25 e 50 °C e as amostras foram coletadas nos tempos 0, 5, 10, 15 e 30 dias. O óleo das castanhas foi extraído para avaliação da estabilidade oxidativa através de análise de componentes principais (PCA). Dois componentes principais (PCs) foram capazes de explicar mais de 82% da variância na matriz de fusão (57,8% em PC1 e 24,9% em PC2). As amostras ao longo de PC1 ficaram distantes do dia 0, porém as amostras embaladas em CN e CP apresentaram comportamento similar entre si. Na região dos escores ao longo de PC2 é possível observar que também há um comportamento similar entre as amostras acondicionadas nos filmes CN e CP. Analisando os carregamentos de PC1 e PC2, é suposto que a separação dos escores se deve a domínios espectrais situados em torno de 200-270 nm. A absorção na região do UV-Vis na faixa de 200 a 230 nm pode ser conferida aos produtos de oxidação primária. Também é relatado a absorção de tocoferol de 220 a 300 nm. Os resultados da PCA sugerem que castanhas trituradas podem ser embaladas em filmes de TPS/PBAT contendo a água de cozimento do pinhão e armazenadas sob 10 °C. Já as castanhas que foram embaladas em filmes contendo curcumina como composto antioxidante podem ser armazenadas em temperaturas mais elevadas de até 25°C.

Palavras-chave: embalagem; oxidação; castanha-do-Pará; *Bertholletia excelsa*; análise de componentes principais (PCA).

ABSTRACT

Lipids are components found in foods and are chemically unstable as they are susceptible to oxidation reactions that cause food to taste rancid. The addition of natural antioxidants such as curcumin can prevent these reactions and reduce the risk of potential migration toxicity. The cooking water from the pine nuts also revealed significant antioxidant potential. Its direct addition to food can lead to sensory changes, which has directed research towards adding such compounds in polymeric food packaging. Thermoplastic starch (TPS) is a biodegradable polymer produced by converting native starch under heat and shear in the presence of plasticizers. When compared to common thermoplastic polymers, TPS has disadvantages that can be overcome by adding other synthetic polymers to produce packaging compatible with conventional plastic packaging. The blend of TPS and poly (butylene adipate-terephthalate) (PBAT) is the most economically competitive. In the present work, Brazil nuts were packaged in TPS/PBAT films containing natural antioxidants (curcumin and pine nuts cooking water). The types of packaging used were: CN (control packaging without antioxidant), CCS (packaging with 0.5% w/w water-soluble curcumin) and CP (packaging with 0.5% w/w jatropha extract). The packages were conditioned at 10, 25 and 50 °C and how they were collected at times 0, 5, 10, 15 and 30 days. Nut oil was extracted for the assessment of oxidative stability through principal component analysis (PCA). Two principal components (PCs) were able to explain more than 82% of the variation in the fusion matrix (57.8% in PC1 and 24.9% in PC2). Those along PC1 were far from day 0, but those packed in CN and CP dissipated from each other. In the region of scores along PC2 it is possible to observe that there is also a similar behavior between those packaged in CN and CP films. Analyzing the loadings of PC1 and PC2, it is assumed that the separation of scores is due to spectral domains located around 200-270 nm. Absorption in the UV-Vis region in the range of 200 to 230 nm can be conferred to primary oxidation products. It is also related to tocopherol absorption from 220 to 300 nm. The PCA achievements results that crushed nuts can be packaged in TPS/PBAT films containing the cooking water of the pine nuts and stored under 10°C. Nuts that have been packaged in films containing curcumin as an antioxidant compound can be stored at higher temperatures of up to 25°C.

Palavras-chave: packaging; oxidation; brazilian nuts; *Bertholletia excelsa*; principal component analysis (PCA).

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - (a) Imagem do extrator de óleo por prensagem; (b) Imagem das Castanhas-do-Pará trituradas sendo colocadas no extrator de óleo.	20
Figura 2 - Esquema do procedimento para a fusão de matriz.....	22
Figura 3 - Espectro UV-Vis de castanha-do-Pará (A) no dia 0 (B) no dia 5 (C) no dia 10 (D) no dia 15 (E) no dia 30	25
Figura 4 – Evolução do tempo para valores de escores (scores) de (A) PC1 e (B) PC2 para cada variedade de filme (CN, CP e CCS) nas temperaturas de 10, 25 e 50 °C.....	26
Figura 5 - Loadings de PC1 no (A) dia 5, (B) dia 10, (C) dia 15 e (D) dia 30	27
Figura 6 - Carregamentos (loadings) de PC2 no (A) dia 5, (B) dia 10, (C) dia 15 e (D) dia 30.....	28

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Estudos que analisaram o efeito de antioxidantes em embalagens ativas contra a oxidação lipídica.	14
Tabela 2 – Composição de ácidos graxos do óleo de castanha-do-Pará	23

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PCA	Análise de Componentes Principais
PCs	Componentes principais
TPS	Amido termo plástico
PBAT	Poli(butileno adipato-co-tereftalato)
AG	Ácidos graxos
AGS	Ácidos graxos saturados
AGMI	Ácidos graxos monoinsaturados
AGPI	Ácidos graxos poli-insaturados

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	18
2.1	Objetivo geral.....	18
2.2	Objetivos específicos.....	18
3	METODOLOGIA	19
3.1	Material.....	19
3.2	Métodos.....	19
3.2.1	Castanhas-do-pará embaladas em filmes ativos de TPS/PBAT	19
3.2.2	Extração do óleo das castanhas-do-pará embaladas com filmes TPS/PBAT	20
3.2.3	Esterificação e cromatografia gasosa.....	20
3.2.4	Estabilidade oxidativa do óleo das castanhas-do-pará.....	21
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	23
5	CONCLUSÕES	30
	REFERÊNCIAS.....	31

1 INTRODUÇÃO

O Regulamento Europeu (CE) N° 450/2009 descreve que os sistemas de embalagem ativa deliberadamente incorporam componentes que liberam e ou absorvem substâncias nos alimentos embalados ou no ambiente ao redor dos alimentos (Commission Regulation (European Commission-EC) N° 450/2009 of 29 May 2009 on Active and Intelligent Materials and Articles Intended to Come into Contact with Food, 2009). Basicamente, os sistemas de embalagem ativa mais estudados são sistemas de captação (como captadores de oxigênio, de umidade, absorvedores de etileno) ou sistemas de liberação (por exemplo, liberadores de antioxidantes, emissores de dióxido de carbono e sistemas de embalagem antimicrobiana)(YILDIRIM *et al.*, 2018). Desse modo, esta tecnologia também possibilita uma nova abordagem para prolongar o frescor dos alimentos (MONTERO-PRADO; RODRIGUEZ-LAFUENTE; NERIN, 2011).

Embalagens ativas atuam mudando as condições do ambiente com o intuito de manter as propriedades sensoriais e a segurança do produto presente em seu interior. As alterações englobam desde a liberação progressiva de agentes ativos para atmosfera até a absorção de compostos responsáveis pela deterioração do alimento. Embalagens ativas não precisam entrar em contato direto com o alimento para inibir reações enzimáticas e oxidativas (KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006). Outra vantagem deste tipo de embalagem é a extensa natureza dos agentes ativos que podem ser incorporados, assim como os materiais aos quais estes agentes ativos podem ser incorporados (DAINELLI *et al.*, 2008).

Cada vez mais os resultados positivos do sistema de embalagens ativas em aumentar a vida de prateleira de alimentos frescos são mencionados em estudos científicos, bem como o seu desenvolvimento na indústria alimentícia (LEE *et al.*, 2015). É possível encontrar inúmeros estudos que analisam o efeito de antioxidantes em embalagens ativas contra a oxidação lipídica como é mostrado na Tabela 1. Os compostos ativos aplicados nas embalagens são antioxidantes naturais e as aplicações vão desde produtos cárneos, sementes oleaginosas, a óleos comestíveis.

A possibilidade de substituir polímeros não renováveis e conseqüentemente diminuir o impacto negativo que estes causam no meio ambiente colabora para que as embalagens ativas biodegradáveis aplicadas em alimentos se torne objeto de

inúmeras pesquisas (LÓPEZ DE DICASTILLO *et al.*, 2017). Logo, o uso de matérias-primas renováveis, como proteínas e polissacarídeos extraídos de fontes agrícolas, marinhas, animais ou microbianas, está em expansão. Estes materiais podem ser decompostos pelo meio ambiente em substâncias mais simples e biomassa (GONZÁLEZ e ALVAREZ IGARZABAL, 2013).

Tabela 1 – Estudos que analisaram o efeito de antioxidantes em embalagens ativas contra a oxidação lipídica.

Material da embalagem	Antioxidante presente na embalagem	Alimento embalado	Referência
Tereftalato de polietileno (PET)	Extrato cítrico seco contendo mistura de flavononas e ácidos carboxílicos	Carne de peru cozida	Contini <i>et al.</i> , 2014
Cloreto de polivinilideno	Ácido cítrico	Carne bovina	Lee <i>et al.</i> , 2017
Poliamida modificada	Extrato de chá verde	Carne picada fresca	Borzi <i>et al.</i> , 2019
Farinha de lentilha / poli(óxido de etileno) (PEO)	Ácido gálico	Nozes	Aydogdu <i>et al.</i> , 2019
Poli(e-caprolactona)	Extrato de casca de amêndoa	Amêndoas fritas	García <i>et al.</i> , 2020
Amido termoplástico / poli(butileno adipato-co-tereftalato)	Curcumina	Óleo de chia	Campos <i>et al.</i> , 2019
Isolado proteico de soja	Extrato de pinhão	Óleo de linhaça	Souza <i>et al.</i> , 2020

Fonte: Autoria própria (2021)

O amido termo plástico (Thermoplastic Starch, TPS) se enquadra na classe de polímeros biodegradáveis sendo um atrativo para os setores acadêmicos e industriais (ZHANG *et al.*, 2013). O TPS é produzido por meio da conversão do amido nativo sob calor e cisalhamento na presença de plastificantes (como água, glicerol, sorbitol, etc.) (DUFRESNE; DUPEYRE; VIGNON., 2000). Quando comparado aos polímeros termoplásticos comuns, o TPS apresenta três principais desvantagens: baixa propriedade mecânica, pouca estabilidade térmica e alta sensibilidade à água (TEIXEIRA *et al.*, 2009). Estes pontos desfavoráveis podem ser contornados misturando o TPS com outros polímeros sintéticos para produzir embalagens biodegradáveis com custos e propriedades compatíveis com as embalagens plásticas convencionais. Das várias misturas já estudadas, a blenda de TPS e poli(butileno

adipato-co-tereftalato) (PBAT) é a mais competitiva economicamente (SILVA *et al.*, 2019)

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), um copoliéster aromático-alifático, é um polímero biodegradável de recursos petroquímicos com propriedades mecânicas e de processamento similares às do polietileno. Apesar de se apresentar um polímero ecologicamente correto, o PBAT é um material de custo elevado (GONZÁLEZ SELIGRA *et al.*, 2016). Por outro lado, quando há a blenda de TPS e PBAT o custo é mais baixo e as propriedades de degradação são elevadas (SILVA *et al.*, 2019).

Os lipídios são encontrados naturalmente ou adicionados nos alimentos. Eles proporcionam qualidades desejáveis, incluindo atributos de textura, estrutura, sensação na boca, sabor e cor. No entanto, os lipídios estão entre os componentes mais quimicamente instáveis dos alimentos e estão suscetíveis às reações de oxidação que podem resultar em fragmentos oxidativos responsáveis pelo sabor rançoso nos alimentos (LÓPEZ-DE-DICASTILLO *et al.*, 2012). Oxidação lipídica é uma das principais causas de deterioração nos alimentos com alto teor de lipídios, especialmente aqueles com alto grau de insaturação (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014). Além de prevenir reações de oxidação nos alimentos, a adição de antioxidantes naturais nas embalagens ativas reduz o risco de toxicidade potencial por migração, uma vez que a utilização de antioxidantes sintéticos diminui (LÓPEZ-DE-DICASTILLO *et al.*, 2012).

Um composto antioxidante natural que vem sendo extensamente estudado é a curcumina (LEIMANN *et al.*, 2019). É o principal curcuminoide dos rizomas de *Curcuma longa L.* (açafrão), sendo os curcuminóides compostos fenólicos naturais responsáveis pela cor amarela do açafrão (TÁTRAALJAI *et al.*, 2013). Ela tem sido amplamente estudada devido às suas propriedades farmacológicas como seu efeito antioxidante, anti-inflamatório e anticancerígeno (KAKRAN *et al.*, 2012). Pode-se mencionar também que a curcumina é um antioxidante bifuncional por apresentar capacidade de reagir diretamente com espécies reativas e de induzir a regulação positiva de diversas proteínas citoprotetoras e antioxidantes (TRUJILLO *et al.*, 2013). Assim, a propriedade antioxidante da curcumina torna a sua aplicação em embalagens ativas interessante.

Outra fonte de compostos antioxidantes é o pinhão, semente da Araucária angustifolia, um pinheiro presente na região sul do Brasil e na Argentina. Esta semente

além de alimento, também representa fonte de renda alternativa para muitas famílias de agricultores que vivem no sul do Brasil (SPADA *et al.*, 2012). Em seu estudo, Freitas *et al.* (2018) avaliou a atividade antioxidante de filmes de zeína produzidos por *film casting* acrescidos dos extratos de casca de pinhão, extraídos com solução etanol e água (80:20 v/v) e com água do cozimento do pinhão. Os autores verificaram que os filmes que continham a água do cozimento do pinhão possuíam atividade antioxidante frente aos radicais DPPH e ABTS maior que os demais filmes analisados. Portanto, um estudo analisando a atividade antioxidante do extrato da água de cozimento do pinhão em embalagens ativas faz-se atrativo.

Tanto a curcumina quanto o extrato da água de cozimento do pinhão já foram aplicados como antioxidantes em embalagens ativas produzidas com blendas de TPS/PBAT, por Campos *et al.* (2019) e por Silva *et al.* (2019), respectivamente. Também, Mücke (2020) produziu o mesmo material, contendo curcumina solúvel em água (encapsulada). Todos estes materiais foram produzidos por extrusão reativa seguida de sopro, processo em escala piloto que indica viabilidade de aplicação industrial destes materiais. Nestes estudos foram caracterizadas as propriedades mecânicas, microestrutura, propriedades térmicas e atividade antioxidante das embalagens ativas, demonstrando sua possível aplicação. Ainda, Campos *et al.* (2019) aplicaram as embalagens em óleo de chia, prevenindo a oxidação lipídica do mesmo sob condições de estabilidade acelerada.

A castanha-do-Pará é uma das mais importantes oleaginosas da região amazônica e de alto valor nutritivo devida à sua composição em ácidos graxos, proteínas e alta concentração de selênio (FREITAS-SILVA e VENÂNCIO, 2011). Esta semente oleaginosa se destaca principalmente pela quantidade de qualidade de lipídios, que variam de 60% a 70% (CARDOSO *et al.*, 2017) dos quais cerca de 40% é o ácido linoléico que são facilmente suscetíveis à oxidação (SARTORI *et al.*, 2018).

Análise de componentes principais (PCA) é uma ferramenta quimiométrica de reconhecimento de padrões não supervisionada, ou seja, um método de análise exploratória de dados. Esta ferramenta é viável para avaliar conjuntos de dados com variáveis correlacionadas, removendo correlações por transformá-lo em um novo sistema de coordenadas (Componente Principais – PCs) em uma transformação ortogonal. As etapas matemáticas são descritas por Wold, Esbensen e Geladi, (1987). Basicamente, em uma matriz X , onde cada amostra é representada por um vetor linha e cada variável possui um vetor coluna, os procedimentos de PCA promovem a

decomposição dessa matriz de forma bilinear, resultando em escores e carregamentos.

Visto isso, o presente trabalho visa aplicar filmes ativos TPS/PBAT, contendo a curcumina encapsulada e o extrato do cozimento do pinhão, como embalagem de Castanha-do-Pará com a finalidade de prevenir a oxidação lipídica durante o período de armazenamento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade da aplicação de filmes ativos TPS/PBAT como embalagem de Castanha-do-Pará para prevenção da oxidação lipídica durante seu armazenamento.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair o óleo das castanhas-do-Pará previamente ao contato com as embalagens para determinação da composição de ácidos graxos por Cromatografia Gasosa;
- Aplicar as embalagens ativas de TPS/PBAT contendo curcumina encapsulada e extrato do cozimento do pinhão em castanhas-do-Pará;
- Armazenar as castanhas-do-Pará embaladas sob diferentes condições de temperatura;
- Extrair o óleo das castanhas-do-Pará em diferentes intervalos de tempo;
- Adquirir os espectros de UV-vis do óleo extraído das mesmas;
- Avaliar os espectros de UV-vis das Castanhas-do-Pará com análise de componentes principais (PCA);
- Determinar através do PCA o efeito do tipo de antioxidante presentes nas embalagens (curcumina, curcumina encapsulada e extrato de pinhão), bem como da temperatura de armazenamento.

3 METODOLOGIA

3.1 Material

Tricosanoato de metila (C 23:0) (Sigma-Aldrich, padrão cromatográfico) foi utilizado como padrão na cromatografia gasosa. Os padrões utilizados para identificação dos ácidos graxos presentes nas amostras na cromatografia gasosa foram: miristato de metila (C 14:0), palmitato de metila (C 16:0), estearato de metila (C 18:0), éster metílico de ácido oleico (C 18:1), éster metílico de ácido elaídico (C 18:1), éster metílico de ácido linoleico (C 18:2), linoleaidato de metila (C 18:2), linolenato de metila (C 18:3), araquidato de metila (C 20:0) e behenato de metila (C 22:0) (Sigma-Aldrich, F.A.M.E.mix C 14-C 22).

As embalagens ativas de TPS/PBAT por extrusão reativa contendo extrato da água do cozimento do pinhão foram produzidas de acordo com os métodos descritos por Silva (2019) e cedidas para a realização deste trabalho. As embalagens ativas de blendas de TPS/PBAT com incorporação de curcumina solúvel em água foram obtidas segundo a metodologia retratada no estudo de Mücke (2020) e também cedidas para a realização deste trabalho.

3.2 Métodos

3.2.1 Castanhas-do-pará embaladas em filmes ativos de TPS/PBAT

As castanhas foram trituradas em um processador doméstico (Britânia Mixer) durante 20 segundos, e acondicionadas nos filmes com auxílio de uma máquina seladora (Tecfag), na forma de sacos de 25 x 20 cm contendo 100 g de castanhas. Os tipos de embalagens utilizadas neste estudo foram: CN é a embalagem controle (sem antioxidante); CCS (embalagens com curcumina solúvel em água a 0,5%p/p) e CP (embalagem com extrato de pinhão a 0,5%p/p).

As embalagens foram armazenadas dentro de potes herméticos de plásticos e transparentes e estes foram levados para uma geladeira (Consul, 10 °C), para uma BOD (Tecnal, 25 °C) e para uma estufa (Labstore, 50°C). As amostras foram coletadas

para análise nos tempos de 0, 5, 10, 15 e 30 dias. Todas as análises deste estudo foram executadas em triplicatas.

3.2.2 Extração do óleo das castanhas-do-pará embaladas com filmes TPS/PBAT

O óleo das castanhas-do-Pará embaladas para cada condição de avaliação do armazenamento, foi extraído por prensagem a frio, utilizando o sistema apresentado na Figura 1, que foi submetido à prensagem com uma prensa hidráulica (Bovenau, P15 ST), seguido de centrifugação (Centrífuga refrigerada, NT 815, Novatécnica) a fim de garantir que o óleo não apresente partícula em suspensão. As amostras de óleo foram congeladas em ultrafreezer (-90°C) até o momento das análises.

Figura 1 - (a) Imagem do extrator de óleo por prensagem; (b) Imagem das Castanhas-do-Pará trituradas sendo colocadas no extrator de óleo.



Fonte: Da Silva (2019)

3.2.3 Esterificação e cromatografia gasosa

A quantificação dos ácidos graxos na amostra do dia 0 (amostra sem contato com as embalagens) foi realizada por Cromatografia Gasosa (CG) com o uso de tricosenoato de metila (23:0) como padrão interno de acordo com o método de transesterificação de Hartman e Lago (1973), descrita em Milinsk (2007). Os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAGs) foram separados no cromatógrafo e identificados por comparação do tempo de retenção e adição de padrões (Sigma-Aldrich, F.A.M.E. Mix C14-C22). Foi utilizado um cromatógrafo gasoso (Shimadzu, GC-2010 Plus AF)

equipado com injetor capilar Split/Splitless, detector de ionização por chama (FID), controlador de fluxo e pressão automáticos e coluna capilar com fase 100% dimetilpolisiloxano, modelo Rtx-1 (30 m X 0,25mm X 0,25um). Outras condições de injeção dos ésteres, bem como os fluxos dos gases (White Martins) de arraste (hidrogênio), do auxiliar (nitrogênio) e os da chama (hidrogênio/ar sintético) foram realizados conforme Milinsk (2007). Inicialmente foram adicionados num tubo de ensaio 1000 µL do padrão 1mg.mL⁻¹ em isoctano, sendo o solvente evaporado sob fluxo de nitrogênio. Na sequência, foram pesados entre 20 a 30 mg de óleo, sendo adicionado 4 mL de solução aquosa de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ em metanol, agitando-se por 30 segundos e aquecido em refluxo por 5 minutos. Posteriormente, foram adicionados 5,0 mL do reagente de esterificação, e a mistura foi agitada por 30 segundos e novamente aquecida em refluxo por mais 5 minutos. Em seguida, foram adicionados 4mL de solução saturada de NaCl e agitação por 30 segundos. A fase orgânica foi coletada, o solvente evaporado em evaporador rotativo e o resíduo foi removido sob fluxo de nitrogênio gasoso. Os ésteres metílicos foram solubilizados em n-heptano para posterior injeção no cromatógrafo gasoso. As transesterificações foram realizadas em triplicata.

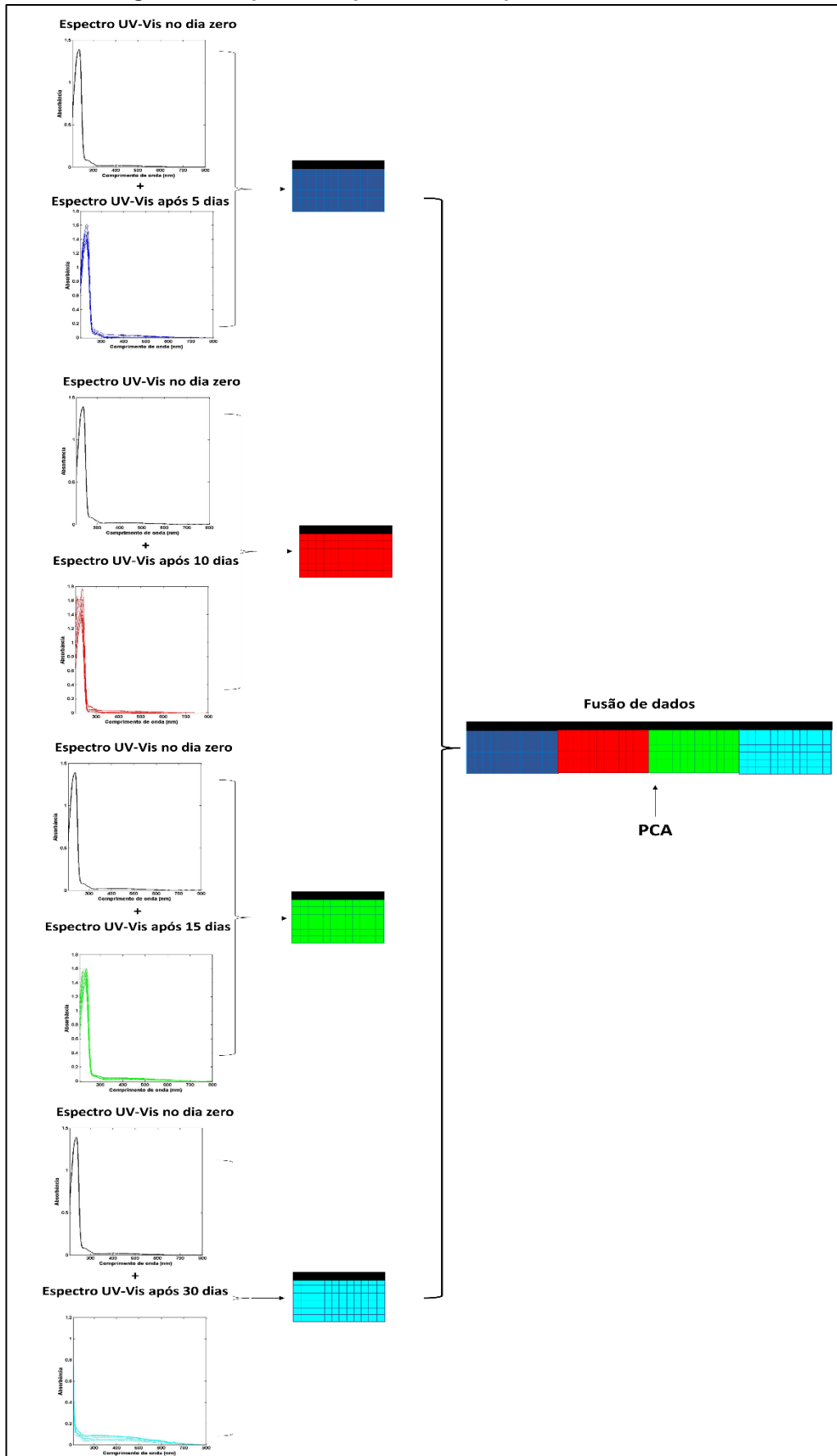
3.2.4 Estabilidade oxidativa do óleo das castanhas-do-pará

O óleo extraído das castanhas embaladas com os filmes ativos foi avaliado por Espectroscopia UV-Vis (Ocean Optics modelo USB-650-UV-VIS) em cubeta de quartzo de 1mm. A absorbância do óleo foi medida de 360 a 800 nm com resolução de 1 nm.

Os espectros foram pré-processados com a correção da linha de base feita pelo algoritmo disponível no PLS-Toolbox 5.2 por meio do software Matlab versão R2007b, onde também o PCA foi aplicado com pré-processamento central médio.

Para a análise de componentes principais (PCA), todos os dados de análise foram acoplados em uma nova matriz, conforme o esquema mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Esquema do procedimento para a fusão de matriz



Fonte: Autoria própria (2021)

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Por meio da esterificação do óleo no dia 0 de estudo foi possível obter a composição de ácidos graxos do mesmo que é apresentado na Tabela 2. Nota-se que o óleo de castanha-do-Pará é composto principalmente por ácidos graxos (AG) insaturados, aproximadamente 74%. Os principais ácidos insaturados encontrados foram o ácido oléico ($31,31\% \pm 0,33\%$) e o ácido linoléico ($44,43\% \pm 0,69\%$). O ácido palmítico ($13,03\% \pm 0,04\%$) e esteárico ($10,68\% \pm 0,38\%$) são os ácidos graxos saturados mais presentes na amostra de óleo de castanha-do-Pará.

Tabela 2 – Composição de ácidos graxos do óleo de castanha-do-Pará

Ácidos graxos (AG)	Concentração (mg de AG.g ⁻¹ de óleo)	Porcentagem de AG
C16:0 (Ácido Palmítico)	136,61 ± 6,41	13,03 ± 0,04
C16:1n-9c (Ácido Palmitoléico)	1,87 ± 0,17	0,18 ± 0,01
C17:0 (Ácido Heptadecanóico)	0,7 ± 0,04	0,07 ± 0,00
C18:0 (Ácido Esteárico)	110,28 ± 1,56	10,68 ± 0,38
C18:1n9c (Ácido Oléico)	321,19 ± 12,70	31,31 ± 0,33
C18:2n6c (Ácido Linoléico)	450,18 ± 29,40	44,43 ± 0,69
C18:3n3 (Ácido α-linolênico)	0,71 ± 0,06	0,07 ± 0,00
C20:0 (Ácido eicosanóico)	1,78 ± 1,03	0,17 ± 0,10
C20:1n-9C (Ácido 9-eicosenóico)	0,62 ± 0,03	0,06 ± 0,01
Ácidos graxos saturados (AGS)	249,37 ± 6,68	23,95 ± 0,50
Ácidos graxos monoinsaturados (AGMI)	323,68 ± 12,70	31,55 ± 0,33
Ácidos graxos poliinsaturados (AGPI)	450,89 ± 29,40	44,50 ± 0,69
n-6	450,18 ± 29,40	44,43 ± 0,69
n-3	0,71 ± 0,06	0,07 ± 0,00
n-6/n-3	630,33 ± 69,01	631,40 ± 31,18
AGPI/AGS	1,81 ± 0,13	1,86 ± 0,05

Fonte: Autoria própria (2021)

No trabalho de Ferreira *et al.* (2006), o óleo da castanha-do-Pará apresentou uma constituição de 85% de ácidos graxos insaturados, sendo 34% representado pelo ácido graxo poli-insaturado linoléico e 51% pelo ácido graxo monoinsaturado oléico e

13% representam a composição de ácidos graxos saturados. A composição química do óleo de castanha-do-Pará sugerido por Silva e Marsaioli Junior (2004) apresentou 8,7% de ácido graxo esteárico, 13,8% de ácido graxo palmítico, 45,2% de ácido graxo oléico e 31,4% de ácido graxo linoléico.

Os espectros de UV-Vis para o óleo de castanha-do-Pará nos dias 0, 5, 10, 15 e 30 são demonstrados da Figura 3. Os óleos das castanhas com até 15 dias de armazenamento apresentam espectros similares ao óleo de castanha analisado no dia 0, enquanto o espectro do óleo do dia 30 mostra-se diferente dos demais espectros. No entanto, na espectroscopia UV-Vis não há seletividade, sendo difícil tirar conclusões apenas observando estes espectros. Então, a abordagem de fusão de dados, com normalização na hipermatriz, foi avaliada por PCA na tentativa de melhorar a interpretação dos resultados.

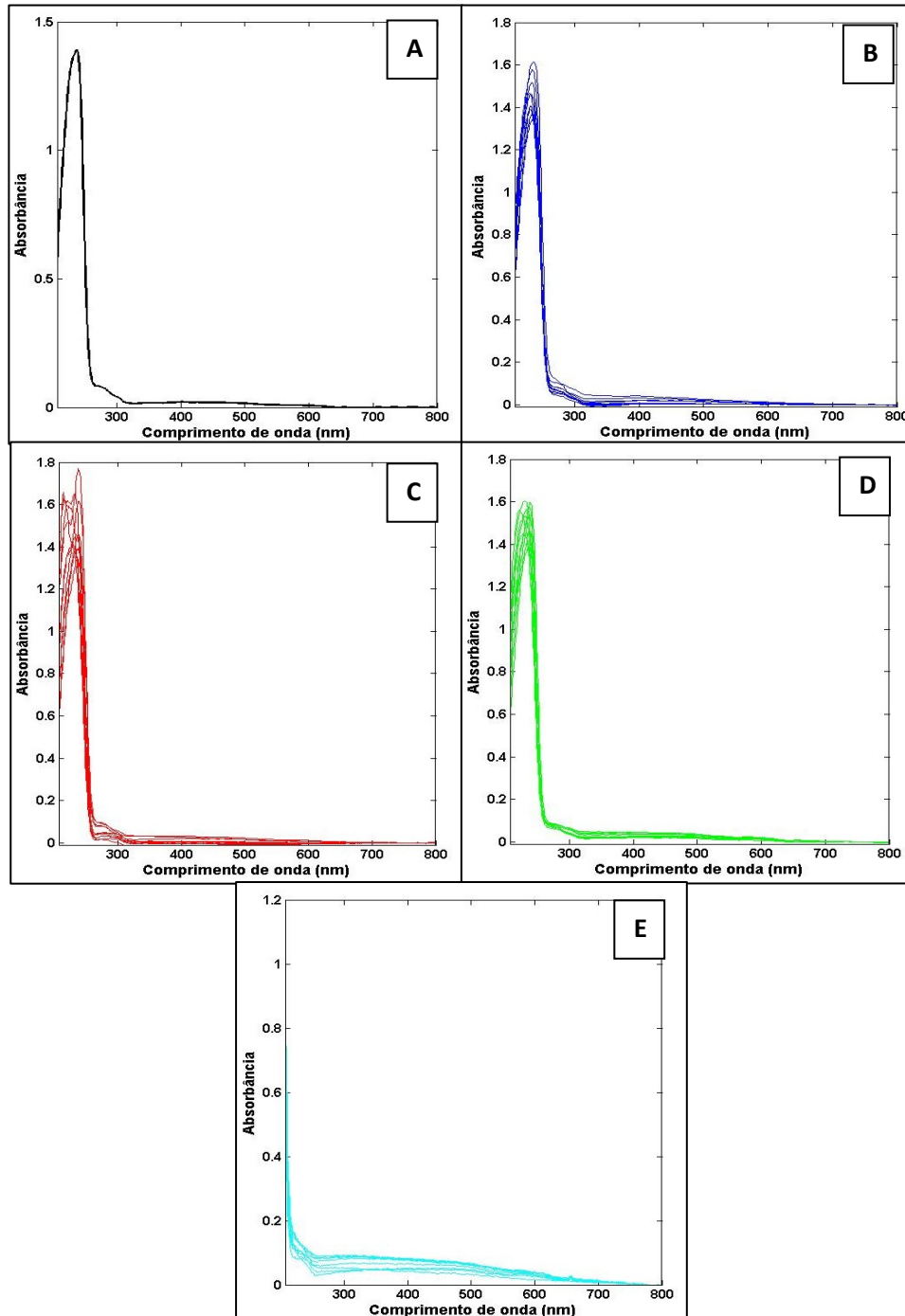
Após a normalização da matriz de fusão, a interpretação foi feita por meio da análise de componentes principais (PCA). Neste caso, os resultados da PCA permitiram obter informações importantes dos gráficos de escores (*scores*) e carregamentos (*loadings*). E ainda, partindo desta estratégia de fusão de dados de PCA, foi possível avaliar qual porção de cada bloco tem maior influência sob a dispersão apresentada nos escores.

No presente trabalho, os resultados da PCA permitiram obter informações importantes nos gráficos de scores e *loadings*. Um total de dois PCs foram capazes de explicar mais de 82% da variância na matriz fundida (hipermatriz) (57,8% em PC1 e 24,9% em PC2), trazendo informações relevantes para explicar o comportamento do óleo de castanha-do-Pará armazenado nos diferentes filmes (CN, CP e CCS) sob diferentes temperaturas (10, 25 e 50°C). A estratégia de avaliação por PCA e fusão de dados também foi utilizada na avaliação do azeite monovarietal brasileiro em dois sistemas de embalagens diferentes (GONÇALVES *et al.*, 2020).

Os altos teores de ácidos graxos da castanha-do-Pará tornam este produto e seus derivados passíveis à perecibilidade, uma vez que podem ocorrer processos de oxidações que levam à redução de seu valor nutricional. Além disso, a oxidação lipídica pode conferir ao produto odores e sabores indesejáveis, especialmente quando estes são estocados ou armazenados por muito tempo em temperaturas e umidades relativas elevadas (SILVA, ASCHERI e SOUZA, 2010). Analisando os *scores* da Figura 4 é possível verificar que, em diferentes sistemas de embalagens, o

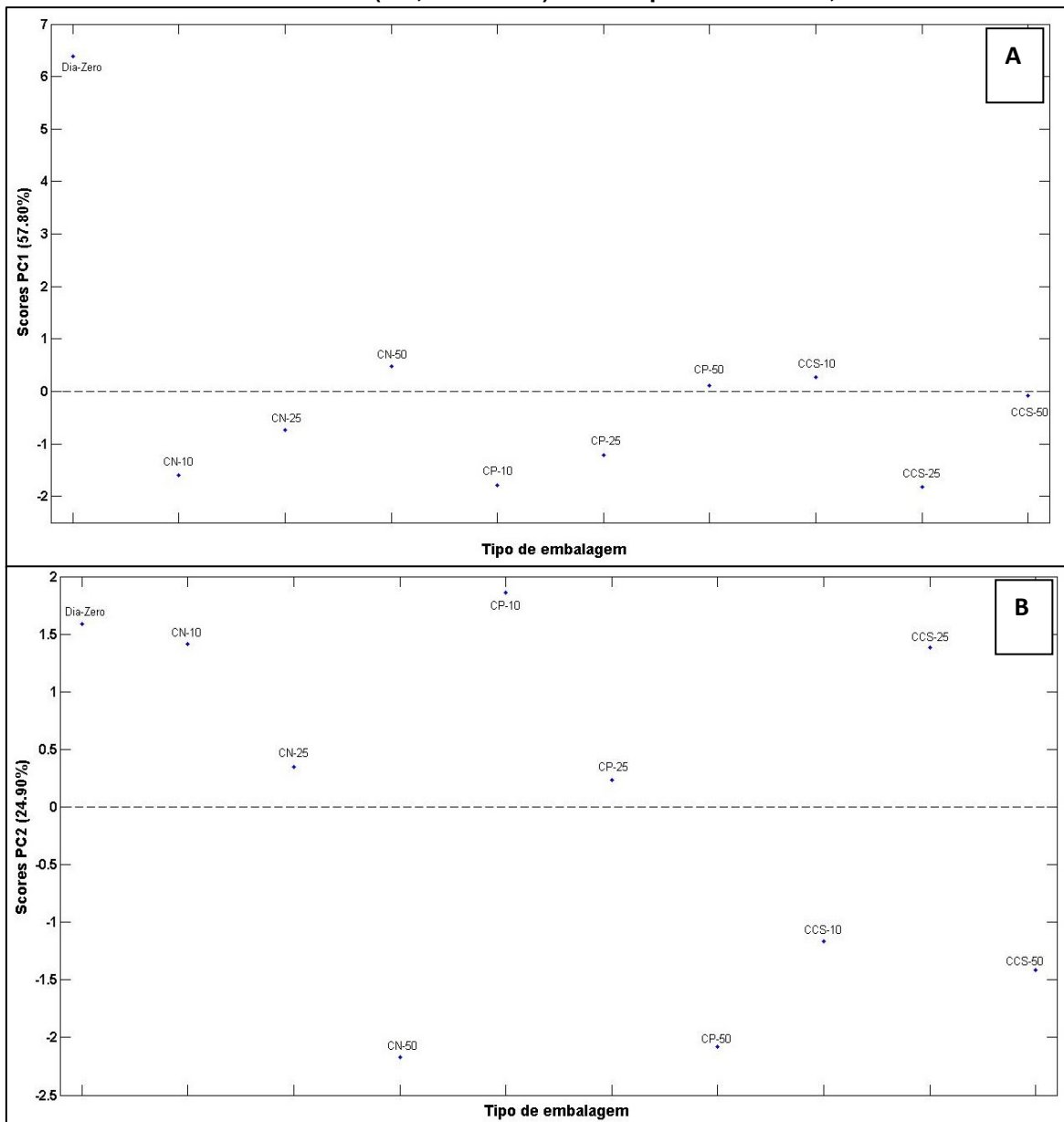
óleo de castanha-do-Pará pode ser afetado diferentemente por condições de armazenamento, bem como afirmado por Pignitter *et al.* (2014).

Figura 3 - Espectro UV-Vis de castanha-do-Pará (A) no dia 0 (B) no dia 5 (C) no dia 10 (D) no dia 15 (E) no dia 30



Fonte: Autoria própria (2021)

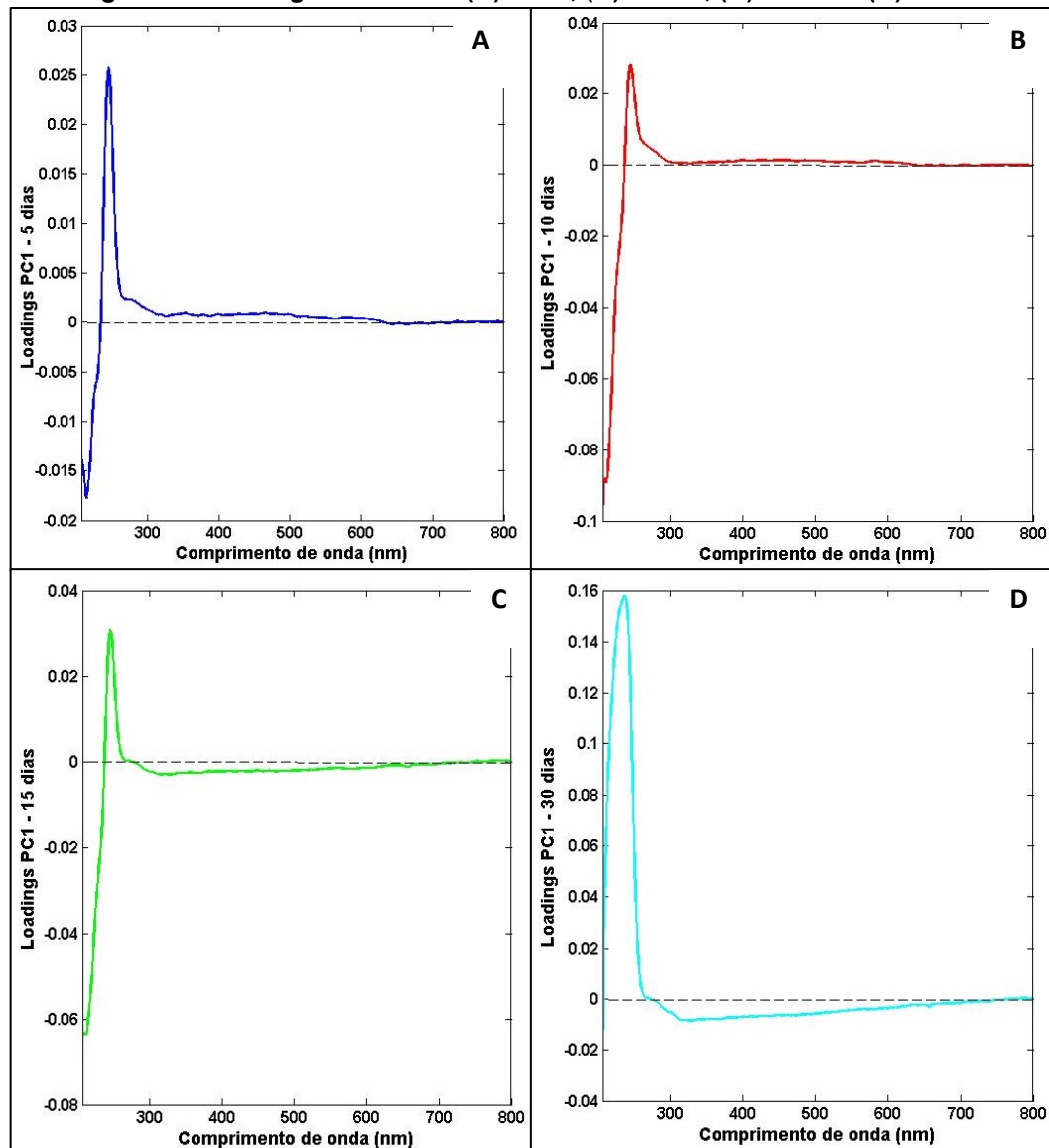
Figura 4 – Evolução do tempo para valores de escores (scores) de (A) PC1 e (B) PC2 para cada variedade de filme (CN, CP e CCS) nas temperaturas de 10, 25 e 50 °C



Fonte: Autoria própria (2021)

Através da Figura 4 fica evidente que as amostras ao longo de PC1 ficam muito distantes do dia 0. Entretanto, ao longo de PC2 é possível observar que há um comportamento similar entre as amostras acondicionadas nos filmes CN e CP armazenadas a 10 °C, as amostras de castanhas acondicionadas em filmes CCS submetidas ao armazenamento de 25 °C, e as amostras de óleo de castanha obtidos no dia zero. Através da interpretação dos *loadings* (Figuras 5 e 6) será possível inferir sobre os padrões obtidos nos scores.

Figura 5 - Loadings de PC1 no (A) dia 5, (B) dia 10, (C) dia 15 e (D) dia 30



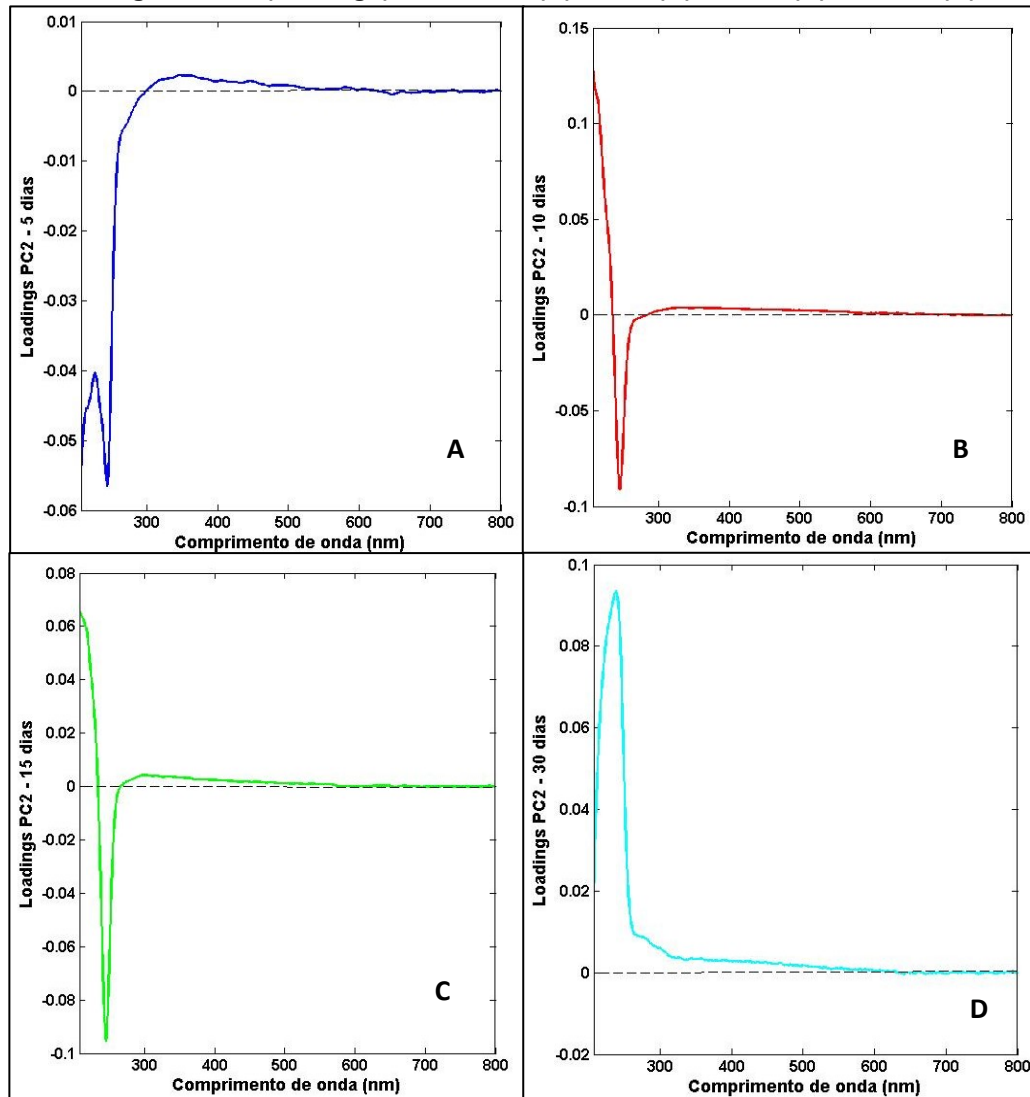
Fonte: Autoria própria (2021)

Os *loadings* da PC1 (Figura 5) revelam que com até 10 dias de armazenamento os óleos extraídos apresentam comportamento semelhante. Entretanto, a partir de 15 dias os produtos de oxidação primário (α,β ethylene 310-330nm; tetraene 310-320 nm) e secundário (390-550 nm) (GONÇALVES *et al.*, 2018) começam a exercer grande influência na distinção entre os óleos extraídos após armazenamento e o óleo no dia zero.

Com relação aos *loadings* de PC2 (Figura 6) é possível sugerir que os produtos de oxidação que exibem absorvância acima de 280 nm são semelhantes, mesmo após 30 dias de armazenamento, para o óleo no dia zero e armazenados e extraídos ao longo do tempo nas amostras acondicionadas nos filmes CN e CP

armazenadas a 10 °C, as amostras de castanhas acondicionadas em filmes CCS submetidas ao armazenamento de 25 °C.

Figura 6 - Carregamentos (loadings) de PC2 no (A) dia 5, (B) dia 10, (C) dia 15 e (D) dia 30



Fonte: Autoria própria (2021)

A absorção na região do UV-Vis na faixa de 200 a 230 nm pode ser conferida principalmente aos produtos de oxidação primária que são resultados de fatores como a auto oxidação. Os principais componentes dos produtos de oxidação primária são os dienos, os quais possuem absorção máxima de 220 a 230 nm (ALVES *et al.*, 2019; VIEIRA e REGITANO-D'ARCE, 1998). Além da absorção deste composto, também é relatado a absorção de tocoferol de 220 a 300 nm (GONÇALVES *et al.*, 2018). Segundo O'Brien, Farr e Wan (2000), é possível encontrar em pequenas concentrações no óleo de castanha-do-Pará moléculas de tocoferóis, fosfolipídios e carotenoides.

Os produtos derivados da oxidação lipídica são classificados em primários e secundários. Os produtos primários compreendem todos os produtos intermediários formados no início do processo da oxidação, incluindo os hidroperóxidos. Os produtos de decomposição destes compostos pertencem à classe da oxidação secundária. Os produtos formados na oxidação lipídicas dependem fortemente da composição de ácidos graxos do óleo vegetal (STEENSON *et al.*, 2002).

Portanto, os resultados da PCA sugerem que castanhas trituradas podem ser embaladas em filmes de TPS/PBAT e armazenadas sob 10 °C. Mesmo apresentando propriedade antioxidante, o mesmo acontece para as castanhas armazenadas em filmes de TPS/PBAT contendo a água de cozimento do pinhão, estas podem permanecer armazenadas também a 10 °C. Já as castanhas que foram embaladas em filmes que continham a curcumina solúvel como composto antioxidantes podem ser armazenadas em temperaturas mais elevadas de até 25°C. Como somente os espectros do dia 30 se diferem significativamente do dia 0, isto implica que se tempo de armazenamento das castanhas sob tais condições excederem 10 dias as reações de oxidação podem afetar a qualidade sensorial e nutricional do alimento.

5 CONCLUSÕES

O estudo confirmou que o óleo de castanha-do-Pará é rico em ácidos graxos insaturados, principalmente por ácido linoléico (poliinsaturado) e pelo ácido oléico (monoinsaturado). Entre os ácidos graxos saturados, destaca-se especialmente o ácido palmítico.

Após a análise de componentes principais (PCA) pôde-se afirmar que as castanhas embaladas em filmes de TPS/PBAT sem adição de antioxidante natural e contendo a água de cozimento do pinhão podem ser armazenadas a uma temperatura de 10°C sem que haja deterioração do óleo, enquanto as castanhas acondicionadas nos filmes que contêm curcumina solúvel como composto antioxidante pode ser mantida a temperatura mais elevada de 25°C. A partir do dia 10 de armazenamento as reações de oxidação podem ser mais significativas e comprometer a qualidade sensorial e nutricional das castanhas-do-Pará.

REFERÊNCIAS

- ALVES, F. C. G. B. S. *et al.* Evaluation of olive oils from the Mediterranean region by UV–Vis spectroscopy and Independent Component Analysis. **Food Chemistry**, v. 273, p. 124–129, fev. 2019.
- AYDOGDU, A. *et al.* Enhancing oxidative stability of walnuts by using gallic acid loaded lentil flour based electrospun nanofibers as active packaging material. **Food Hydrocolloids**, v. 95, n. 1, p. 245-255, out. 2019.
- BORZI, F. *et al.* Polyamide modified with green tea extract for fresh minced meat active packaging applications. **Food Chemistry**, v. 300, n.1, p. 125242-125249, dez. 2019.
- CAMPOS, S. S. *et al.* TPCS/PBAT blown extruded films added with curcumin as a technological approach for active packaging materials. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, n. 1, p. 100424-100432, dez. 2019.
- CARDOSO, B. R. *et al.* Brazil nuts: Nutritional composition, health benefits and safety aspects. **Food Research International**, v. 100, p. 9–18, out. 2017.
- CONTINI, C. *et al.* Effect of an active packaging with citrus extract on lipid oxidation and sensory quality of cooked turkey meat. **Meat Science**, v. 96, n. 3, p. 1171–1176, mar. 2014.
- DAINELLI, D. *et al.* Active and intelligent food packaging: legal aspects and safety concerns. **Trends in Food Science and Technology**, v. 19, n. SUPPL. 1, p. S103–S112, nov. 2008.
- DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080–2092, jun. 2000.
- FERREIRA, E. S. *et al.* Characterization physicist-chemistry almond, residue and composition fatty acid majority of the oil brute of Brazil nut (*Bertholletia excelsa*). **Alimentos e Nutrição**, v. 17, n. 2, p. 203–208, 2006.
- FREITAS, T. B. *et al.* Antioxidants extraction from Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 15, n. 1, p. 28–34, mar. 2018.
- FREITAS-SILVA, O.; VENÂNCIO, A. Brazil nuts: Benefits and risks associated with contamination by fungi and mycotoxins. **Food Research International**, v. 44, n. 5, p. 1434–1440, jun. 2011.
- GARCÍA, A. V. *et al.* Novel Antioxidant Packaging Films Based on Poly(ϵ -Caprolactone) and Almond Skin Extract: Development and Effect on the Oxidative Stability of Fried Almonds. **Antioxidants**, v. 9, n. 7, p. 629-646, jul. 2020.

- GÓMEZ-ESTACA, J. *et al.* Advances in antioxidant active food packaging. Trends in **Food Science & Technology**, v. 35, n. 1, p. 42–51, jan. 2014.
- GONÇALVES, T. R. *et al.* Monitoring the Oxidative Stability of Monovarietal Extra Virgin Olive Oils by UV–Vis Spectroscopy and MCR–ALS. **Food Analytical Methods**, v. 11, n. 7, p. 1936–1943, jul. 2018.
- GONZÁLEZ SELIGRA, P. *et al.* Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polymer International**, v. 65, n. 8, p. 938-945, ago. 2016.
- GONZÁLEZ, A.; ALVAREZ IGARZABAL, C. I. Soy protein - Poly (lactic acid) bilayer films as biodegradable material for active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 33, n. 2, p. 289–296, dez. 2013.
- KAKRAN, M. *et al.* Preparation of nanoparticles of poorly water-soluble antioxidant curcumin by antisolvent precipitation methods. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 3, p. 757-780, fev. 2012.
- KERRY, J. P.; O'GRADY, M. N.; HOGAN, S. A. Past, current and potential utilisation of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**, v. 74, n. 1, p. 113–130, set. 2006.
- LEE, S. J. *et al.* Effects of self-carbon dioxide-generation material for active packaging on pH, water-holding capacity, meat color, lipid oxidation and microbial growth in beef during cold storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 11, p. 3642–3648, ago. 2017.
- LEE, S. Y. *et al.* Current topics in active and intelligent food packaging for preservation of fresh foods. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, n. 14, p. 2799–2810, nov. 2015.
- LEIMANN, V. F. *et al.* Heat and pH stable curcumin-based hydrophilic colorants obtained by the solid dispersion technology assisted by spray-drying. **Chemical Engineering Science**, v. 205, p. 248–258, set. 2019
- LÓPEZ DE DICASTILLO, C. *et al.* A traditional aboriginal condiment as an antioxidant agent in the development of biodegradable active packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 15, p. 44692-44701, abr. 2017.
- LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C. *et al.* Reducing oxidation of foods through antioxidant active packaging based on ethyl vinyl alcohol and natural flavonoids. **Packaging Technology and Science**, v. 25, n. 8, p. 457–466, dez. 2012.
- MONTERO-PRADO, P.; RODRIGUEZ-LAFUENTE, A.; NERIN, C. Active label-based packaging to extend the shelf-life of “Calanda” peach fruit: Changes in fruit quality and enzymatic activity. **Postharvest Biology and Technology**, v. 60, n. 3, p. 211–219, jun. 2011.
- O'BRIEN, R. D.; FARR, W. E.; WAN, P. J. **Introduction to Fats and Oils Technology**. 2. ed. [s.l.] Amer Oil Chemists Society, 2000.

- PIGNITTER, M. *et al.* Cold fluorescent light as major inducer of lipid oxidation in soybean oil stored at household conditions for eight weeks. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 10, p. 2297–2305, mar. 2014.
- SARTORI, A. G. *et al.* Tendency of lipid radical formation and volatiles in loose or vacuum-packed Brazil nuts stored at room temperature or under refrigeration. **Grasas y Aceites**, v. 69, n. 4, p. 283-292, out. 2018.
- SILVA, F. A.; MARSAIOLI JUNIOR, A. Estudo Comparativo da Conservação de Castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*) Seca por Microondas e Convencionalmente. **Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, v. 22, n. 2, p. 387-404, dez. 2004.
- SILVA, J. B. A. *et al.* PBAT/TPS-nanowhiskers blends preparation and application as food packaging. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, n. 26, p. 47699-47708, jul. 2019.
- SILVA, R. F.; ASCHERI, J. L. R.; SOUZA, J. M. L. Influência do processo de beneficiamento na qualidade de amêndoas de castanha-do-brasil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 2, p. 445–450, abr. 2010.
- SOUZA, K. C. *et al.* Soy Protein Isolate Films Incorporated with Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) Extract for Potential Use as Edible Oil Active Packaging. **Food and Bioprocess Technology**, v. 13, n. 6, p. 998-1008, jun. 2020.
- SPADA, J. C. *et al.* Microencapsulation of β -carotene using native pinhão starch, modified pinhão starch and gelatin by freeze-drying. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 47, n. 1, p. 186–194, jan. 2012.
- STEENSON, D. F.; LEE, J. H.; MIN, D. B. Solid Phase Microextraction of Volatile Soybean Oil and Corn Oil Compounds. **Journal of Food Science**, v. 67, n. 1, p. 71–76, jan. 2002.
- TÁTRAALJAI, D. *et al.* Processing stabilisation of PE with a natural antioxidant, curcumin. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1196–1203, jun. 2013.
- TEIXEIRA, E. M. *et al.* Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, out. 2009.
- TRUJILLO, J. *et al.* Renoprotective effect of the antioxidant curcumin: Recent findings. **Redox Biology**, v. 1, n. 1, p. 448–456, 2013.
- VIEIRA, T. M. F. S.; REGITANO-D'ARCE, M. A. B. Stability of oils heated by microwave: uv - spectrophotometric evaluation. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 18, n. 4, p. 433–437, out. 1998.
- WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal component analysis. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**, v. 2, n. 1–3, p. 37–52, ago. 1987.
- YILDIRIM, S. *et al.* Active Packaging Applications for Food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 1, p. 165-199, jan. 2018.

ZHANG, Y. R. *et al.* Influence of oxidized starch on the properties of thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 96, n. 1, p. 358–364, jul. 2013.