



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

Libidibia ferrea (LFE): PRODUÇÃO DE FARINHA, BIOADITIVO E  
EMBALAGEM ATIVA ANTIOXIDANTE

CRISTIANIVIEGAS BRANDÃO GRISI

CAMPINA GRANDE - PB  
2019

Cristiani Viegas Brand<sup>2</sup> o Grisi

Libidibia ferrea (JUCΞ): PRODUÇÃO DE FARINHA, BIOADITIVO E  
EMBALAGEM ATIVA ANTIOXIDANTE

Tese apresentada ao curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte das exigências para obtenção do título de DOUTOR EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo  
Coorientadora: Profa. Dra. Angela Maria Tribuzy M. Cordeiro

Campina Grande - PB  
2019

G8691 Grisi, Cristiani Viegas Brandão.  
*Libidibia ferrea* (Jucá): produção de farinha, bioaditivo e embalagem ativa antioxidante / Cristiani Viegas Brandão Grisi. – Campina Grande, 2019.  
147 f.: il. color.

Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2019.  
"Orientação: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo; Coorientação: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Angela Maria Tribuzy M. Cordeiro".  
Referências.

I. Engenharia Química. 2. Jucá – Produção de Farinha. 3. Jucá – Produção de Bioaditivo. 4. Jucá – Produção de Embalagem Ativa Antioxidante. I. Araújo, Gilmar Trindade de. II. Cordeiro, Angela Maria Tribuzy M. III. Título.

CDU 66.0:582.736.2(043)

## TERMO DE APROVAÇÃO

Cristiani Viegas Brandão Grisi

### Libidibia ferrea (JUCE): PRODUÇÃO DE FARINHA, BIOADITIVO E EMBALAGEM ATIVA ANTIOXIDANTE

Tese aprovada, como parte das exigências para obtenção do título de DOUTORA EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Gilmar Trindade de Araújo

Coorientadora: Profa. Dra. Angela Maria Tribuzy M. Cordeiro

Campina Grande, 25 de março de 2019.

#### COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. José Nilton Silva (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Presidente da Sessão)

Prof. Gilmar Trindade de Araújo (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Orientador)

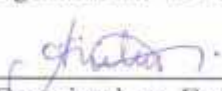
Prof. Líbia de Sousa Conrado Oliveira (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Interna)

Prof.ª Ana Paula Trindade Rocha (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Externa)

Prof.ª Ângela Maria T. Magalhães Cordeiro (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Externa)

Prof.ª Caroline Lima C. de Albuquerque (Doutor)

  
\_\_\_\_\_  
(Examinadora Externa)

## DEDICATÓRIA

A toda a minha família, de maneira especial a minha mãe, Maria Tereza, ao meu pai, Ricardo Grisi e ao meu marido, Adriano Marques que tanto deram forças para concluir esta etapa da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

ã Deus, pelo dom e sentidos perfeitos, por me guiar e por estar sempre presente em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais, Ricardo Grisi e Maria Tereza, pela orienta'2o de car@ter e tica, pelo amor incondicional, pela heran'a do conhecimento e por sempre me apoiar em tudo.

Ao meu marido e amigo, Adriano Marques, por ter sido o grande incentivador, por todo o amor, pelos conselhos, pela paci,ncia e compreens2o nos momentos mais difceis.

As minhas irm2s, Liliane e Mylane, e sobrinhas, Ana Tereza e Mariane, pelo incentivo e for'a para concluir esta etapa da minha vida.

Ao professor Dr. Gilmar Trindade de Araojo, pela orienta'2o, pela boa vontade e dedica'2o - tarefa de ajudar, por ter acreditado e confiado no meu trabalho.

A professora Dra. Angela Maria T. M. Cordeiro, pela orienta'2o, pela amizade e parceria, pela colabora'2o financeira, pelo carinho e boa vontade de me acolher, abrindo as portas do LACOM/UFPB.

A professora Dra. Carolina Lima de C. Albuquerque, pela amizade e parceria, por sempre est@ disponvel para aquela valiosa troca de ideias, pela colabora'2o financeira e por abrir as portas dos laborat4rios do CTDR/UFPB.

Aos professores, Dra. Ana Paula Trindade Rocha, Dr. Jos¶ Nilton Silva e Dra. Lbia de Sousa C. Oliveira, pela paci,ncia e aten'2o com que corrigiram este trabalho e por aceitar fazer parte das bancas de projeto, qualifica'2o e defesa de tese.

A coordena'2o do curso de P4s-gradua'2o em Engenharia Quimica da UFCG, especialmente a servidora Maric¶ Pereira, por sempre est@ disponvel a ajudar.

Ao tcnico Breno, do laborat4rio de Engenharia de Materiais da UFPB, aos colegas do laborat4rio LACOM/ UFPB, Maristela, Laos e Alex, e a colega do laborat4rio LQB/UFCG, Lannah, pela presteza e colabora'2o nas an@ises.

As minhas queridas colegas de bancada, Kauanne, Sulamita, Simone, Tanmera e Andressa, que doaram parte do seu tempo para a concretiza'2o deste projeto e dividiram comigo as dores e as alegrias dessa etapa de minha vida.

Aos profissionais da Universidade Federal da Paraiba, em especial aos tcnicos de laborat4rio e aos terceirizados da limpeza do CTDR/UFPB, pela presteza e aten'2o.

Ao programa CAPES, pelo apoio financeiro da bolsa.

E por fim, a todos aqueles cujos nomes n2o foram citados aqui, mas que sempre me ajudaram com estima e incentivo, contribuindo para a realiza'2o deste projeto.

O meu muito OBRIGADA!!!!

## RESUMO GERAL

O jucá (*Libidibia ferrea*) é uma planta comum no nordeste brasileiro, utilizada na medicina popular, devido ao seu poder terapêutico, porém subutilizada quanto ao potencial tecnológico. Diante deste fato, objetivou-se utilizar o fruto e a casca do caule do jucá no desenvolvimento de farinha, bioaditivo e embalagem ativa antioxidante. O capítulo 1 apresenta a composição nutricional e a estabilidade físico-química das farinhas do fruto e da casca do caule do jucá indicando seu potencial como ingrediente para indústria de produtos alimentícios, que requer baixa retenção de água e de gordura, para melhorar as características como: crocância, aumentar a sensação e a retenção do sabor do produto, possibilitando o depósito do pedido de patente para o desenvolvimento do processo de obtenção e uso das farinhas do jucá. No capítulo 2, os extratos hidroalcoólicos de jucá mostraram sua eficácia como aditivos antioxidantes para o óleo de soja, pois apresentaram uma boa estabilidade oxidativa durante 90 dias de monitoramento, também confirmados pelo alto teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. A análise cromatográfica dos compostos fenólicos dos extratos do jucá mostrou que a miricetina e a catequina são os compostos majoritários. O capítulo 3 apresenta o desenvolvimento do filme de polissacarídeos bioaditivos com extratos do jucá onde foi observado uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água e do percentual de alongamento. No entanto, ocorreu um aumento da resistência à tração, produzindo filmes resistentes, pouco flexíveis e com baixa permeabilidade; com relação à tonalidade, os filmes aditivados com extratos de jucá se mostraram semelhantes ao vidro âmbar, uma característica interessante para aplicação em produtos lipídicos que necessitam de proteção à luz. Os filmes apresentaram uma boa estabilidade oxidativa, com alto teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante, durante os 180 dias de monitoramento. O desenvolvimento deste material biodegradável ativo resultou no depósito do pedido de patente do processo de obtenção do material bioaditivado com extratos de jucá. O capítulo 4 traz os filmes desenvolvidos no capítulo 3 modelados como embalagem no formato de sachê, para o armazenamento de óleo de soja. A eficácia deste material como embalagem ativa antioxidante, foi comprovada quando comparados aos controles sem antioxidante. Observou-se ainda, a migração dos antioxidantes naturais presentes na embalagem para a matriz oleaginosa, confirmada pelo aumento do período de indução por Rancimat e por PetroOXY, durante o armazenamento de 180 dias. O potencial antioxidante das embalagens ativas monitoradas apresentaram uma perda de 45% no teor de compostos fenólicos e a diminuição em 10% do percentual de inibição de radical livre DPPH na formulação de melhor desempenho, com 0,85% de cada bioaditivo do jucá em relação ao início da vida de prateleira. O óleo de soja embalado no sachê de jucá manteve-se estável durante todo o período de monitoramento, atendendo os parâmetros de qualidade da legislação brasileira. Portanto, o jucá pode ser utilizado como farinha na produção de produtos crocantes, e bioaditivo na produção de revestimento, material de parede ou embalagem ativa antioxidante para indústria de alimentos que requer proteção às reações oxidativas durante o armazenamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** Aditivo natural, biodegradável, controle oxidativo, filme.

## ABSTRACT

The juc® (*Libidibia ferrea*) is a common plant in the Brazilian northeast, used in popular medicine, due to its therapeutic power, but underutilized as far as the technological potential. In view of this fact, aimed to use the fruit and the stem bark of juc® in the development of flour, bioadditive and antioxidant active packaging. Chapter 1 presents the nutritional composition and the physicochemical stability of juc® flour, indicating its potential as an ingredient for the food industry, which requires low water and fat retention, to improve the characteristics as, crispiness, enhance the feel and flavor retention of the product, enabling the filing of the patent to develop the process of obtaining and using juc® flour. In chapter 2, the hydroalcoholic extracts juc® showed its efficacy as antioxidant additives to soybean oil, they showed a good oxidative stability over 90 days of monitoring, also confirmed by the high content of phenolics and antioxidant activity. Chromatographic analysis of phenolic compounds from juc® extracts showed that myricetin and catechin are the major compounds. Chapter 3 shows the development of the polysaccharides film with additives juc® extracts, which was observed a decrease in water vapor permeability and elongation percentage. However, there was an increase in tensile strength, producing resistant films, low flexibility and low permeability; with respect to the hue, the films with additives juc® extracts were similar to amber glass, an interesting feature for use in lipid products that require protection to light. The films exhibit good oxidative stability, high phenolic content and antioxidant activity during 180 days of monitoring. The development of this active biodegradable material resulted in the filing of the patent application for the process of obtaining the biodegradable material with additives juc® extracts. Chapter 4 brings the films developed in Chapter 3 modeled as sachet packaging for the storage of soybean oil. The efficacy of this material as active antioxidant packaging was proven when compared to antioxidant-free controls. It was also observed the migration of the natural antioxidants present in the packaging to the oil, confirmed by the increase of the induction period by Rancimat and PetroOXY, during storage of 180 days. The antioxidant potential of active packaging showed a loss of 45% in the content of phenolic compounds and 10% decrease in the percentage of inhibition of DPPH free radical in the best performing formulation with 0.85% of each of bioadditive juc® in relation to the onset of shelf life. Soybean oil packaged in sachet of juc® remained stable throughout the period of monitoring, meeting the quality parameters of Brazilian law. Therefore, the juc® can be used as flour in the production of crispy product, and bioadditive in the production of coating, wall material or antioxidant active packaging for the food industry that requires protection oxidative reactions during storage.

**KEYWORDS:** Biodegradable, Film, Natural additive, Oxidative control.



## LISTA DE FIGURAS

### FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Figura 1 - (A) árvore de L. ferrea matriz INPA; (B) folhas; (C) fruto imaturo; (D) fruto maduro; (E) detalhe da semente; (F) detalhe das sementes dentro da vagem.....	19
Figura 2 - Mecanismo de reação da oxidação lipídica. ....	26
Figura 3 - Reação química de formação de peróxidos.....	28
Figura 4 - Formação de dieno conjugado.....	29
Figura 5 - Equipamento e princípio de funcionamento do Rancimat. ....	30
Figura 6 - Equipamento PetroOXY marca Petrotest.....	31
Figura 7 - Esquema de formação do filme de amido.....	36
Figura 8 - Gráfico de tensão vs. deformação obtido no teste de tração dos filmes...	42

### CAPÍTULO 2

Figura 1 - Espectros do FTIR-ATR dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do jucá.....	77
Figura 2 - Cromatogramas dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do jucá.....	78
Figura 3 - Gráfico Pareto e Equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para o parâmetro: índice de peróxido (IP, meq/kg) do óleo de soja, nos períodos de 45, 60 e 90 dias. ....	81

### CAPÍTULO 3

Figura 1 - Gráficos Pareto, superfícies de resposta e equações polinomiais ( $R^2$ ) para os parâmetros de PVA (a) e as propriedades mecânicas: RT (b) e PA (c). ....	97
Figura 2 - Espectros do FTIR-ATR das formulações F1-F11 e o controle C1 durante 180 dias.....	101
Figura 3 - Cinética de degradação: TFT e a atividade antioxidante (DPPH).....	102
Figura 4 - Superfícies de resposta e equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os parâmetros de TFT (a) e % inibição do radical DPPH (b) com 180 dias.....	103

## CAPÍTULO 4

---

Figura 1 - Gráficos Pareto e equação do modelo do período de indução em horas analisados através do Rancimat (a) e do PetroOXY (b) em 60 dias. .... 116

Figura 2 - Estabilidade oxidativa pelo Rancimat e PetroOXY com valores expressos em período de indução (PI) em horas (h) durante 180 dias. .... 117

Figura 3 - Superfícies de resposta e equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os parâmetros de (a) índice de peróxido (IP, meq/kg) e período de indução (h) através do Rancimat (b) e PetroOXY (c), com 180 dias. .... 118

Figura 4 - Espectros do FTIR-ATR das formulações F1-F11 e dos controles C1-C3 durante 180 dias, e do óleo de soja puro. .... 119

Figura 5 - Superfícies de resposta e equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os parâmetros de teor de fenólicos totais (a) e % de inibição do radical DPPH (b), com 180 dias. .... 122

## LISTA DE TABELAS

<u>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</u> .....	
Tabela 1 - Classe dos compostos fenólicos em plantas.....	22
<u>CAPÍTULO 1</u> .....	
Tabela 1 - Composição proximal e do valor energético total.....	57
Tabela 2 - Densidade aparente, compactada e real, Fator de Hauser, Índice de Carr e porosidade.....	59
Tabela 3 - Propriedades de hidratação, absorção de água e pH.....	60
Tabela 4 - Compostos antinutricionais.....	62
<u>CAPÍTULO 2</u> .....	
Tabela 1. Valores codificados e reais (%) das variáveis independentes do delineamento estatístico.....	72
Tabela 2 - Teor de compostos fenólicos totais (mgEAG/g) dos extratos de jucá.....	73
Tabela 3 - Atividade antioxidante pelo método sequestrador de radical DPPH (molTrolox/g).....	74
Tabela 4 - Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro FRAP (mmol Fe2SO4/g).....	75
Tabela 5 - Umidade, atividade de água e pH dos extratos hidroalcoólicos do jucá.....	76
Tabela 6 - Índice peróxidos presentes no óleo de soja, em meq/kg.....	80
<u>CAPÍTULO 3</u> .....	
Tabela 1 - Caracterização físico-química dos filmes.....	93
Tabela 2 - Propriedades mecânicas: PA - porcentagem de alongamento (%); RT - resistência à tração (MPa); PVA - permeabilidade ao vapor de água (10 <sup>-5</sup> gH <sub>2</sub> O.mm/m <sup>2</sup> .h.mmHg).....	95
Tabela 3 - Colorimetria dos filmes e dos controles.....	99

Tabela 4 - FTIR-ATR dos filmes durante 180 dias e da matéria-prima (amido de mandioca - FM) com valores expressos por número de ondas em  $\text{cm}^{-1}$ . .....99

#### CAPÍTULO 4

---

Tabela 1 - Índice de peróxido do óleo embalado durante 180 dias..... 114

Tabela 2 - Dienos conjugados do óleo de soja embalado..... 115

Tabela 3 - Estabilidade dos extratos do jucá incorporados na embalagem através do teor de fenólicos totais e % de inibição por radical DPPH..... 121

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL .....	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	17
2.1	FONTES NATURAIS DE COMPOSTOS ATIVOS .....	17
2.1.1	JUCÉ (Libidibia ferrea).....	18
2.1.2	COMPOSTOS FENÓLICOS .....	22
2.1.3	ANTIOXIDANTES .....	24
2.2	ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS E GORDURAS .....	25
2.2.1	MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE OXIDATIVA.....	28
2.3	NOVOS INGREDIENTES E BIOADITIVOS.....	32
2.4	EMBALAGEM PARA ALIMENTOS .....	33
2.4.1	EMBALAGEM BIODEGRADÁVEL.....	34
2.4.2	EMBALAGEM ATIVA.....	38
2.4.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL FILMOGRÁFICO.....	39
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	43
	CAPÍTULO 1	
	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TECNOLÓGICA DO JUCÉ (Libidibia ferrea) .....	51
	CAPÍTULO 2	
	POTENCIAL ANTIOXIDANTE E ESTABILIDADE DO BIOADITIVO DE JUCÉ (Libidibia ferrea) .....	67
	CAPÍTULO 3	
	AVALIAÇÃO DE FILMES DE POLISSACARÍDEOS ADICIONADOS DE EXTRATOS DE Libidibia ferrea E SUA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA BIOATIVIDADE ANTIOXIDANTE .....	86
	CAPÍTULO 4	
	AVALIAÇÃO DA EMBALAGEM BIOATIVA ANTIOXIDANTE DE Libidibia ferrea NA CONSERVAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA.....	108
	CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS .....	126
	APÊNDICES .....	128
	APÊNDICE A	
	Ilustrações da etapa experimental. ....	129

APNDICE B

RESUMO - III ETDR..... 134

RESUMO EXPANDIDO - I ENAG..... 136

APNDICE C

Depósitos de Patente..... 145

## 1 INTRODUÇÃO GERAL

Nas últimas décadas, os graves problemas ambientais gerados pelos sistemas de embalagens convencionais produzidas a partir de polímeros derivados de fontes não renováveis, como o petróleo, tem recebido destaque pois levam centenas de anos para se decompor na natureza (YOUSSEF; EL-SAYED, 2018). Em vista de atender aos anseios de um novo mercado consumidor mais consciente das questões ambientais, a indústria alimentícia busca por novos ingredientes e embalagens a partir de fontes renováveis.

Ingredientes na forma de pAŁ tais como as farinhas, para melhorar a textura dos alimentos processados (THIYAJAI et al., 2016), e embalagens ativas antioxidantes, para diminuir a quantidade de conservantes dos alimentos processados (CAETANO et al., 2018; GOMEZ-ESTACA et al., 2014; MIR et al., 2018) tŁ m sido o foco atualmente das indŁstrias. O processo de desenvolvimento de materiais biodegradŁveis tem sido bastante desafiador devido aos parŁmetros fŁsicos e mecŁnicos, de baixa resistŁncia Ł traŁo e ao alongamento, quando comparado aos materiais convencionais (NOGUEIRA et al., 2019)..

A produŁo e consumo de produtos advindos de matŁrias-primas de fontes naturais devem ser estimuladas e valorizadas para garantir a sustentabilidade da indŁstria. Neste sentido, o jucŁ (Libidibia ferrea) surge como uma fonte vegetal alternativa para o desenvolvimento de farinha, bioaditivo e embalagem ativa antioxidante. Esta planta Ł uma espŁcie nativa do Brasil, com crescimento espontŁneo em estados como ParŁba, Pernambuco, CearŁ, Alagoas e Bahia (PASA, 2015; TEIXEIRA et al., 2014; ZANIN et al., 2012).

Estudos fitoquŁmicos e etnobotŁnicos apontam que o jucŁ apresenta poder terap, utico devido Ł presenŁa de metabŁlicos secundŁrios como os fenŁis, taninos, saponinas, flavonoides, cumarina, antraderivados, quinonas, triterpenos, alcalŁides, lactonas-sesquiterpenicas (BARROS et al., 2014; KOBAYASHI et al., 2015), com aŁo antimicrobiana, anti-inflamatŁria, cicatrizante, podendo amenizar complicaŁes do diabetes, anticancerŁgena, e ser usado como enxaguante bucal (FERREIRA;

SOARES, 2015; KOBAYASHI et al., 2015; MARREIRO et al., 2014; ZANIN et al., 2012).

Os compostos fenólicos apresentam-se em destaque no jucá (CUNHA et al., 2017), e vale ressaltar que apesar desta espécie ser bastante conhecida na medicina popular e muito estudada, sua aplicação tecnológica como antioxidante natural e ingrediente, na forma de farinha como fonte de carboidratos, bem como, bioaditivo na produção de embalagem ativa antioxidante, ainda não foi explorado para fins comerciais.

Segundo a FAO (2019), em 2016, o Brasil foi o terceiro produtor mundial de mandioca (21 Mt), segundo produtor mundial de soja (96 Mt) e o maior produtor mundial de cana-de-açúcar (769 Mt), justificando a proposta de utilização de tais matérias-primas na confecção de embalagens biodegradáveis, podendo estas serem utilizadas para o armazenamento de matrizes lipídicas, como os ácidos e gorduras, possibilitando agregar valor a estes produtos, além de possibilitar o desenvolvimento de novas aplicações e o domínio de novas tecnologias ambientalmente corretas de interesse industrial.

Nesta perspectiva, objetivou-se desenvolver uma farinha, um processo de extração dos compostos bioativos e uma embalagem ativa antioxidante provenientes do jucá. Este trabalho é apresentado na forma de capítulos, conforme descritos abaixo:

O primeiro capítulo aborda a obtenção da farinha do fruto e da casca do caule do jucá e o estudo das características nutricionais, antinutricionais e os aspectos tecnológicos, objetivando estabelecer as potencialidades como matéria-prima para produção de produtos alimentícios. Este estudo resultou no depósito do pedido de patente sob o nº BR 10 2019 0014210 com título da invenção "Processo de Obtenção e Uso da Farinha da Casca do Caule e do Fruto do Jucá (Libidibia ferrea)".

No segundo capítulo está descrito o desenvolvimento do processo de extração dos compostos bioativos do fruto e da casca do caule do jucá e avaliação da cinética de degradação através da quantificação do teor de composto fenólicos totais e seu potencial antioxidante pelos métodos de DPPH e FRAP durante o



armazenamento, cujo objetivo foi aplicar o bioaditivo do juc® em Aêo de soja para avaliar a estabilidade oxidativa, durante 90 dias de monitoramento.

No terceiro capítulo está apresentado o estudo do desenvolvimento do material filmogênico de polissacarídeos aditivados com bioaditivo proveniente do juc®. O objetivo foi avaliar as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material filmogênico produzido por metodologia de casting, bem como avaliar a cinética de degradação dos compostos fenólicos incorporados no filme e sua respectiva influência na atividade antioxidante. A partir dos resultados obtidos com este estudo foi depositado o pedido de patente sob o nº BR 10 2019 0014180 com título da invenção "Processo de Obtenção de Material Polimérico Ativo Contendo Extratos de Juc® (Libidibia ferrea)".

No quarto capítulo, está descrito o processo de modelagem do material filmogênico bioaditivado com juc® em formato de sachê. O objetivo foi desenvolver uma embalagem ativa antioxidante, avaliar a estabilidade oxidativa do Aêo de soja embalado, bem como avaliar a cinética de degradação dos compostos fenólicos incorporados e sua respectiva influência na atividade antioxidante na embalagem.

## 2 FUNDAMENTA<sup>o</sup> TE<sup>o</sup> RICA

### 2.1 FONTES NATURAIS DE COMPOSTOS ATIVOS

O Brasil apresenta uma enorme biodiversidade, e isso tem despertado o interesse da comunidade cient<sup>o</sup>fica em rela<sup>o</sup> ao potencial de informa<sup>o</sup>es ecol<sup>o</sup>gicas, fisiol<sup>o</sup>gicas, bioqu<sup>o</sup>micas e gen<sup>o</sup>ticas, al<sup>o</sup> m<sup>o</sup> q<sup>u</sup>o claro da possibilidade de novas descobertas de produtos biol<sup>o</sup>gicos. Em especial, as regi<sup>o</sup>es Norte e Nordeste possuem um grande potencial a ser explorado como fornecedora de biocompostos com elevada atividade antioxidante, em particular os compostos fen<sup>o</sup>licos, devido aos seus fatores ambientais (ANGELO; JORGE, 2007; MERLIN et al., 2017; ROCHA et al., 2011).

As partes de algumas plantas, tais como fruto, caules, cascas, sementes, flores e folhas, s<sup>o</sup> fontes de compostos bioativos, devido a seus compostos metab<sup>o</sup>litos secund<sup>o</sup>rios, que hoje v<sup>o</sup> m sendo estudados e utilizados como aditivos alimentares naturais, com fun<sup>o</sup> antioxidante, por conter uma grande variedade de mol<sup>o</sup>culas capazes de sequestrar radicais livres. Como exemplos t<sup>o</sup> m-se os compostos fen<sup>o</sup>licos (a<sup>o</sup>cidos fen<sup>o</sup>licos, flavonoides, quinonas, cumarinas, lignanas, estilbenos, taninos), alguns compostos nitrogenados (alcal<sup>o</sup>ides, a<sup>o</sup>minas, betala<sup>o</sup>nas), vitaminas, terpen<sup>o</sup>ides (incluindo carotenoides), e alguns outros metabolitos end<sup>o</sup>genos, que protegem contra os danos da oxida<sup>o</sup> principalmente pelas suas propriedade redox, que consiste na absor<sup>o</sup> e neutraliza<sup>o</sup> de radicais livres, quelando o oxig<sup>o</sup> nio singleto e tripleto, ou decompondo per<sup>o</sup>xidos, por conta das suas propriedades redutoras e estrutura qu<sup>o</sup>mica (CORDEIRO, 2013; MERLIN et al., 2017; SOUZA et al., 2015; SOUZA; CORREIA, 2013).

Nas c<sup>o</sup>lulas vegetais, o metabolismo se divide em prim<sup>o</sup>rio e secund<sup>o</sup>rio, sendo o primeiro o conjunto de processos metab<sup>o</sup>litos que desempenham uma fun<sup>o</sup> essencial no vegetal, tais como a fotoss<sup>o</sup>ntese, a respira<sup>o</sup> e o transporte de solutos. Os compostos envolvidos neste metabolismo t<sup>o</sup> m distribui<sup>o</sup> universal, como os amino<sup>o</sup>cidos, os nucleot<sup>o</sup>deos, os lip<sup>o</sup>dios, os carboidratos e a clorofila. Enquanto que, o metabolismo secund<sup>o</sup>rio origina subst<sup>o</sup>ncias que n<sup>o</sup> possuem uma

distribui<sup>2</sup>o universal, pois n<sup>2</sup>o s<sup>2</sup>o necess<sup>2</sup>rios para todas as plantas. Existem tr<sup>2</sup>s grandes grupos deste metab<sup>2</sup>lito secund<sup>2</sup>rio: terpenos, compostos nitrogenados e compostos fen<sup>2</sup>licos. Os terpenos derivam-se do <sup>2</sup>cido mal<sup>2</sup>xnico (citoplasma) ou do piruvato e 3-fosfoglicerato (cloroplasto). Os compostos fen<sup>2</sup>licos s<sup>2</sup>o derivados do <sup>2</sup>cido chiqu<sup>2</sup>mico ou <sup>2</sup>cido mal<sup>2</sup>xnico e os compostos nitrogenados s<sup>2</sup>o derivados de amino<sup>2</sup>cidos arom<sup>2</sup>ticos (triptofano e tirosina), os quais derivam do <sup>2</sup>cido chiqu<sup>2</sup>mico e de amino<sup>2</sup>cidos alif<sup>2</sup>icos (ornitina e lisina) (PEDRO et al., 2016; PORT<sup>2</sup>S et al., 2013).

Como fontes de compostos fen<sup>2</sup>licos pode-se destacar o juc<sup>2</sup> (Libidibia ferrea), barbatim<sup>2</sup>o (Stryphnodendron barbatimam), urtiga branca (Lamium <sup>2</sup>bum), ch<sup>2</sup>preto (Camellia sinensis), unha-de-gato (Uncaria tomentosa) e hibisco (Hibiscus sabdariffa), com grande potencial para serem utilizados como aditivos antioxidantes, atuando na estabilidade oxidativa de <sup>2</sup>leo e gordura (CORDEIRO, 2013; MERLIN et al., 2017; PORT<sup>2</sup>S et al., 2013; TEIXEIRA et al., 2014), dentre estas plantas, o juc<sup>2</sup> apresenta elevado teor de compostos fen<sup>2</sup>licos e atividade antioxidante, quando comparado aos demais citados (FERREIRA; SOARES, 2015; GRISI et al., 2015).

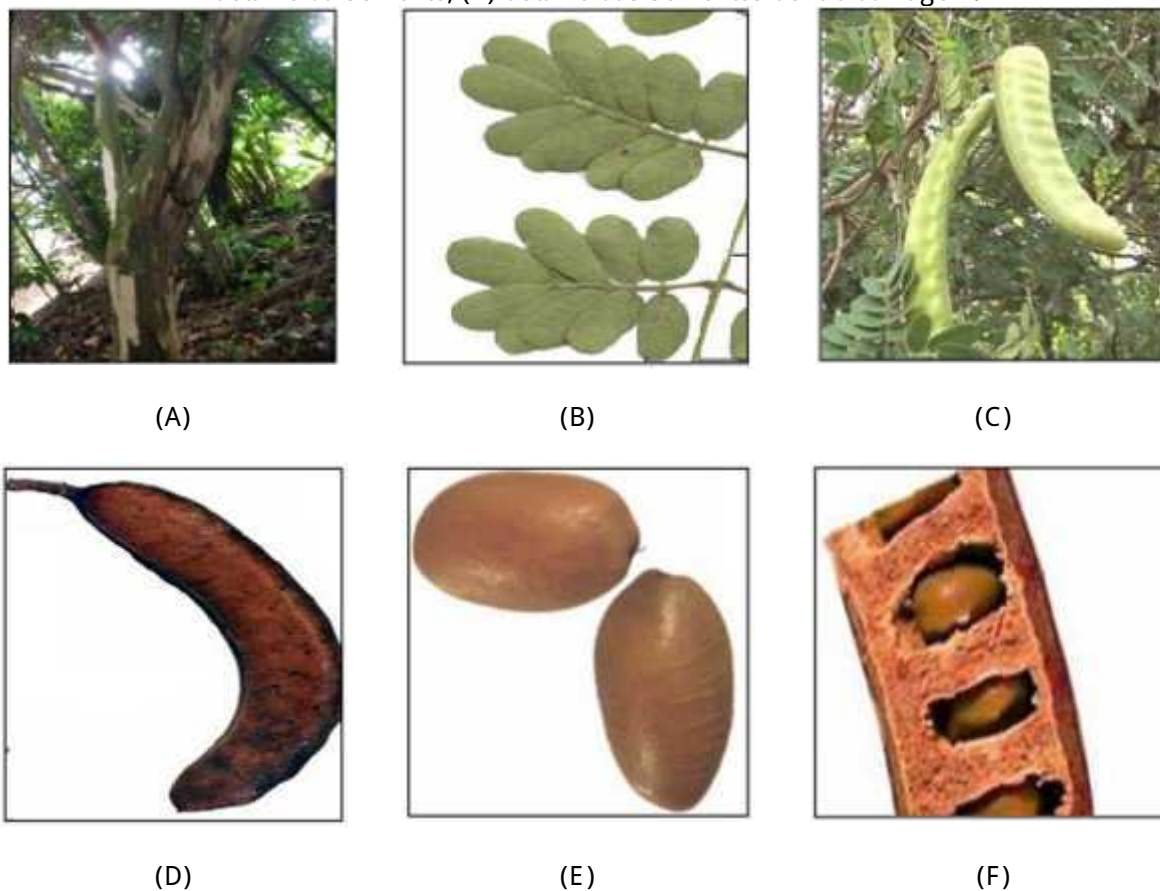
### 2.1.1 JUC<sup>2</sup> (Libidibia ferrea)

Uma esp<sup>2</sup>cie nativa do Brasil, encontrada do Nordeste ao Sudeste, reconhecida popularmente por Juc<sup>2</sup> Pau-ferro, Ibir<sup>2</sup>Obi, Icainha, Imir<sup>2</sup>It<sup>2</sup> Juc<sup>2</sup> Juca<sup>2</sup>na, Muir<sup>2</sup>obi, Muir<sup>2</sup>it<sup>2</sup> Pau-ferro-do-cear<sup>2</sup> onde apresenta pelo menos tr<sup>2</sup>s variedades t<sup>2</sup>picas: leiostachya, parvifolia e ferrea. As variedades leiostachya e parvifolia s<sup>2</sup>o mais comuns no Centro Oeste e Sudeste brasileiro, ocorrendo naturalmente na mata atl<sup>2</sup>ntica e no cerrado, e a variedade ferrea comumente encontrada na vegeta<sup>2</sup>o de caatinga, no agreste e sert<sup>2</sup>o nordestino, com crescimento espont<sup>2</sup>neo em estados como Para<sup>2</sup>ba, Pernambuco, Cear<sup>2</sup> Alagoas e Bahia, com diferen<sup>2</sup>as caracter<sup>2</sup>sticas entre as variedades no que se refere ao crescimento da esp<sup>2</sup>cie (FERREIRA; SOARES, 2015; PASA, 2015; ZANIN et al., 2012).

Esta <sup>2</sup>vore pode atingir alturas de 10-15m, possui tronco de 40 a 60 cm de di<sup>2</sup>metro, com manchas claras sobre fundo escuro (Figura 1). As folhas da <sup>2</sup>vore

adulta podem medir de 7 a 20 cm e s<sup>2</sup>o cobertas com pelos amarelados e curtos. O fruto possui dimens<sup>2</sup>es m<sup>2</sup>dias de 8,3 x 1,8 x 0,8 cm, verde quando imaturo, tornando-se marrom na matura<sup>2</sup>o, <sup>2</sup> indeiscente, formato oblongo, levemente achatado e sinuoso com sutura ventral saliente, base arredondada a curvada e <sup>2</sup>apice arredondado (FERREIRA; SOARES, 2015). As sementes possuem tamanho m<sup>2</sup>dio de 0,9 x 0,5 x 0,5 cm. Apresentam colora<sup>2</sup>o variando de verde claro a amarelado, opaca, de consist<sup>2</sup>ncia firme e tegumento levemente rugoso. Formato ovoide a discoide, na base achatada e <sup>2</sup>apice arredondado. As sementes s<sup>2</sup>o separadas em cavidades individuais distintamente vis<sup>2</sup>veis e apresentam disposi<sup>2</sup>o unisseriada e transversal, podem ser armazenadas por pelo menos oito meses. As flores s<sup>2</sup>o amarelas, pequenas e em cachos (CUNHA et al., 2017; FERREIRA; SOARES, 2015; NOGUEIRA et al., 2010).

Figura 1 - (A) <sup>2</sup>rvore de *L. ferrea* matriz INPA; (B) folhas; (C) fruto imaturo; (D) fruto maduro; (E) detalhe da semente; (F) detalhe das sementes dentro da vagem.



Fonte: (COSTA, 2012)

Na medicina popular, as sementes s<sup>2</sup>o usadas como fungicidas naturais, atividade larvicida ao mosquito *A. aegypti* e para contus<sup>2</sup>es, devido ao poder de dorm<sup>2</sup>ncia (BARIANI et al., 2012; CAVALHEIRO et al., 2009; NOGUEIRA et al., 2010); os frutos combatem <sup>-</sup> anemia, diabetes, afec<sup>2</sup>es hemopt<sup>2</sup>sicas pulmonares (tosses seguidas de sangue), tuberculose, auxilia na preven<sup>2</sup>o do c<sup>2</sup>ncer, al<sup>2</sup>im de serem diur<sup>2</sup>ticos e antimicrobiano (ALVES; SANTOS, 2016; OLIVEIRA et al., 2013; PAIVA et al., 2015); as folhas em infus<sup>2</sup>o s<sup>2</sup>o usadas para o tratamento de problemas respirat<sup>2</sup>rios, especialmente bronquites, al<sup>2</sup>im do uso comum contra gripes, resfriados e tosses; a casca do caule usada para emagrecer (como depurativo e diur<sup>2</sup>tico), para contus<sup>2</sup>es adstringentes e cicatrizantes, usada ainda como descongestionante, no tratamento de enterocolite e diarreia, para tratamento de diabetes e contra reumatismo, mostrando ainda poss<sup>2</sup>veis benef<sup>2</sup>cios no sistema cardiovascular dos usu<sup>2</sup>rios, e bastante usado pela popula<sup>2</sup>o para o tratamento de feridas cut<sup>2</sup>neas e tratamento de mastite em animais (PAIVA et al., 2015; TEIXEIRA et al., 2014). Diante do seu importante poder terap<sup>2</sup>utico, o Minist<sup>2</sup>rio da Sa<sup>2</sup>de incluiu esta esp<sup>2</sup>cie na RENISUS - rela<sup>2</sup>o nacional de plantas medicinais de interesse ao sistema <sup>2</sup>nico de sa<sup>2</sup>de (ALVES; SANTOS, 2016; MINIST<sup>2</sup>RIO DA SA<sup>2</sup>DE, 2006).

Estudos fitoqu<sup>2</sup>imicos apontaram que o poder terap<sup>2</sup>utico do juc<sup>2</sup> devido <sup>-</sup> presen<sup>2</sup>a de compostos secund<sup>2</sup>rios como os fen<sup>2</sup>is, taninos, saponinas, flavonoides, cumarina, antraderivados, quinonas, triterpenos, alcal<sup>2</sup>ides, lactonas-sesquiterpenicas, com a<sup>2</sup>o antimicrobiana, anti-inflamat<sup>2</sup>ria e antioxidante. O metil galato e o <sup>2</sup>cido g<sup>2</sup>lico s<sup>2</sup>o preventivos contra o c<sup>2</sup>ncer (NAKAMURA et al., 2002), enquanto o <sup>2</sup>cido el<sup>2</sup>gico podem amenizar complica<sup>2</sup>es do diabetes, j<sup>2</sup>a chalcona paufferol A possui tamb<sup>2</sup>im a<sup>2</sup>o anticancer<sup>2</sup>gena (BARROS et al., 2014; KOBAYASHI et al., 2015).

Frasson; Bittencourt & Heinzmann (2003) ao determinarem os par<sup>2</sup>metros f<sup>2</sup>sico-qu<sup>2</sup>imicos das cascas do caule do juc<sup>2</sup> encontraram os seguintes valores: 0,153% de cinzas insol<sup>2</sup>veis em <sup>2</sup>cido; 5,31% de teor de cinzas totais; 5,54% de teor de <sup>2</sup>gua e subst<sup>2</sup>ncias vol<sup>2</sup>teis; <sup>2</sup>ndice de amargor significativo, que permitiu afirmar a presen<sup>2</sup>a de subst<sup>2</sup>ncias amargas; 1,5 mL de <sup>2</sup>ndice de entumescimento, sugerindo a presen<sup>2</sup>a de mucilagem/goma no material analisado; <100 de <sup>2</sup>ndice de espuma e negativo at<sup>2</sup> a concentra<sup>2</sup>o de 5% do extrato para o teste de hem<sup>2</sup>lise.

Como tamb<sup>2</sup>m, n<sup>2</sup>o foram encontrados microrganismos considerados patog<sup>2</sup>nicos na amostra e o perfil obtido por cromatografia em camada delgada indicou a presen<sup>2</sup>a de flavonoides, taninos, cumarinas, esteroides, pauferrol A, derivados antrac<sup>2</sup>nicos e entre outros compostos fen<sup>2</sup>olicos tamb<sup>2</sup>m reportado por Portš et al. (2013), sendo os taninos os compostos majorit<sup>2</sup>rios nos dois estudos.

Silva et al. (2011) estudaram o potencial antioxidante e de prote<sup>2</sup>o do DNA dos extratos hidroalco<sup>2</sup>olicos de diferentes frutos, dentre os quais se destacou a Libidibia ferrea. Atrav<sup>2</sup>is do m<sup>2</sup>todo de Folin-Ciocalteu o teor de compostos fen<sup>2</sup>olicos totais encontrado foi 460 mgEAG/g e valores de atividade antioxidante para radical super<sup>2</sup>oxido e para per<sup>2</sup>oxido de hidrog<sup>2</sup>enio foram significativos, podendo afirmar que o extrato hidroalco<sup>2</sup>olico do fruto do juc<sup>2</sup> possui a capacidade de reparar o dano do DNA induzido por radicais hidroxilas, cuja atividade antioxidante est<sup>2</sup> relacionada com o teor de fen<sup>2</sup>olicos, demonstrando que pode ser usado como fonte de compostos bioativos relevantes para a manuten<sup>2</sup>o da estabilidade oxidativa da matriz alimentar, cosm<sup>2</sup>eticos e/ou prepara<sup>2</sup>oes farmac<sup>2</sup>uticas.

A toxicidade <sup>2</sup>um dos par<sup>2</sup>metros cruciais para a avalia<sup>2</sup>o de resposta biol<sup>2</sup>ogica e do potencial lesivo, que pode causar a morte de c<sup>2</sup>lulas ou tecidos, atrav<sup>2</sup>is do mecanismo biol<sup>2</sup>ogico pelo qual o efeito citot<sup>2</sup>xico <sup>2</sup> produzido, sendo o primeiro teste de escolha utilizado para quase todas as novas subst<sup>2</sup>ncias. (HASSAN et al., 2015; MARREIRO et al., 2014). Em pesquisa pr<sup>2</sup>-cl<sup>2</sup>nica toxicol<sup>2</sup>ogica realizada por Alves & Santos (2016), a partir da administra<sup>2</sup>o aguda e subaguda do ch<sup>2</sup> do fruto e da casca do caule do juc<sup>2</sup> em ratos e su<sup>2</sup>nos, observaram atrav<sup>2</sup>is dos exames do sangue e urina das duas esp<sup>2</sup>cies animais utilizadas, que n<sup>2</sup>o apresentaram ind<sup>2</sup>cios de efeitos t<sup>2</sup>xicos indesej<sup>2</sup>veis.

Atrav<sup>2</sup>is destes estudos de suas propriedades curativas, pode-se afirmar que o juc<sup>2</sup> <sup>2</sup> rico em metab<sup>2</sup>olito secund<sup>2</sup>rio, onde os compostos fen<sup>2</sup>olicos se apresentam em destaque (CUNHA et al., 2017). Mas, vale ressaltar, que apesar desta esp<sup>2</sup>cie ser bastante conhecida na medicina popular e muito estudada, sua aplica<sup>2</sup>o tecnol<sup>2</sup>ogica como farinha e bioaditivo antioxidante do juc<sup>2</sup> n<sup>2</sup>o foram explorados at<sup>2</sup> o momento.

## 2.1.2 COMPOSTOS FENÓLICOS

Atualmente, são conhecidas mais de 8.000 estruturas, constituindo uma das maiores classes presentes na natureza (tabela 1), cujas origens orgânicas são ligadas ao caminho metabólico do ácido chiquimico e ao metabolismo dos fenilpropanóides. Estes compostos englobam desde moléculas simples até outras com alto grau de polimerização e podem estar presentes na forma livre, ligados a açúcares (glicosídeos) e proteínas em diversas partes das plantas (comestíveis e não comestíveis), sendo essenciais no crescimento e reprodução. Atuam também como agente antipatogênico, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo gênico e contribuem na pigmentação das plantas (OLIVEIRA et al., 2013). Possuem também propriedades fisiológicas, como anti-alérgica, anti-arteriogênica, anti-inflamatória, antimicrobiana, antitrombótica, cardioprotetora e vasodilatadora, mas seu principal efeito tem sido atribuído à sua ação antioxidante em alimentos (CUNHA et al., 2017).

Tabela 1 - Classe dos compostos fenólicos em plantas

Classe	Estrutura
Fenólicos simples, benzoquinonas	$C_6$
Ácidos hidroxibenzóicos	$C_6 - C_1$
Acetofenol, ácidos fenilacéticos	$C_6 - C_2$
Ácidos hidroxicinâmicos, fenilpropanóides	$C_6 - C_3$
Nafitoquinonas	$C_6 - C_4$
Xantonas	$C_6 - C_1 - C_6$
Estilbenos, antoquinonas	$C_6 - C_2 - C_6$
Flavonóides, isoflavonóides	$C_6 - C_3 - C_6$
Lignanas, neolignanas	$(C_6 - C_3)_2$
Biflavonóides	$(C_6 - C_3 - C_6)_2$
Ligninas	$(C_6 - C_3)_n$
Taninos condensados	$(C_6 - C_3 - C_6)_n$

Fonte: (ANGELO; JORGE, 2007)

A diversidade estrutural dos compostos fenólicos se deve a grande variedade de combinações que ocorre na natureza, permitindo agrupá-los em diferentes classes de acordo com sua estrutura básica, associada com carboidratos

e formas polimerizadas, podendo ser classificados de acordo com o tipo de esqueleto principal (C6), que constitui o anel benzênico e com a cadeia substituinte (ANGELO; JORGE, 2007).

O ácido gálico está amplamente distribuído em várias plantas, tem ganhado destaque devido às suas propriedades farmacológicas como, antioxidante, antibacteriana, antimelanogênica, antiviral e anti-inflamatória, além de prevenir o câncer (TEIXEIRA et al., 2014). O ácido gálico, galato de metila e derivados da acetofenona, isolados a partir do fruto do jucá apresentaram atividade anticancerígena *in vitro* e *in vivo* (ALVES; SANTOS, 2016; NAKAMURA et al., 2002).

O ácido elágico é um composto que tem propriedades antioxidantes, antidiabética, antiproliferativas quimiopreventivo e anti-aterogênico, onde exerce seus efeitos através da ativação de várias vias de sinalização, incluindo a apoptose, proteção contra dano oxidativo ao DNA, ou oxidação-LDL e a alteração da expressão do fator de crescimento, sendo encontrado no fruto do jucá em valores significativos (ALVES; SANTOS, 2016).

As proantocianidinas inibem a peroxidação lipídica, a agregação plaquetária, atuando também na permeabilidade e fragilidade capilar, afetam os sistemas enzimáticos, além da especificidade pela hidroxila com capacidade de inibir a atividade da xantina oxidase que é uma enzima geradora de radicais livres, elastase, colagenase, hialuronidase e beta-glicuronidase. Compostos como catequinas e epicatequinas, também têm sido bastante estudados, devido a suas propriedades de eliminação de radicais livres e atividade antioxidante. São relatadas ainda atividade antibacteriana, antiviral, anticarcinogênica, anti-inflamatória, anti-aliérgica e ações vasodilatadoras (COSTA, 2012).

O grupo de compostos flavonoides, do qual fazem parte os taninos, possui estrutura básica, C6-C3-C6, que inclui os mais diversos e numerosos compostos fenólicos de plantas: pigmentos antocianinas, flavonas, flavonóis, flavanonas e alguns menos conhecidos como auronas, chalconas e isoflavonas, são compostos de alto peso molecular que contêm suficientes grupos hidroxila fenólica, que permite a formação de ligações cruzadas estáveis em proteínas. Os taninos condensados inibem importantes enzimas digestivas como a celulase, pectinase, amilase, lipase, enzimas proteolíticas,  $\beta$ -galactosidase e enzimas microbianas envolvidas na fermentação de grãos de cereais, além de afetarem a utilização de vitaminas e



minerais (como ferro), podendo ser considerado como antinutriente. As atividades anticarcinogênica e antimutagênica dos taninos devem estar relacionadas à sua propriedade antioxidante, que é importante na proteção do dano oxidativo celular, incluindo peroxidação lipídica (PORTS et al., 2013).

Os compostos fenólicos são considerados conservantes naturais antioxidantes, capazes de inibir a oxidação lipídica, pela rápida doação de elétrons de hidrogênio aos radicais lipídicos. Além de serem excelentes doadores de elétrons, os radicais intermediários formados por sua ação relativamente estáveis, devido à ressonância do anel aromático presente na estrutura destas substâncias, agindo tanto na etapa de iniciação como na propagação do processo oxidativo; também são capazes de quelar metais, formando complexos mantendo a atividade antioxidante (ANGELO; JORGE, 2007; MERLIN et al., 2017).

### 2.1.3 ANTIOXIDANTES

Antioxidantes são substâncias que retardam ou previnem significativamente o início ou a propagação da cadeia de reações de oxidação, mesmo presente em baixas concentrações, quando comparada com substrato oxidável (CORDEIRO, 2013). Estes compostos atuam em diferentes níveis na proteção dos organismos, impedindo a formação dos radicais livres, pela inibição das reações em cadeia; interceptando aqueles radicais livres gerados por fontes endógenas ou exógenas; impedindo o ataque sobre os lipídeos, as proteínas e as cadeias do DNA, evitando perda da integridade celular ou reparando as lesões causadas pelos próprios radicais livres. De acordo com o mecanismo de ação, os antioxidantes podem ser divididos em: primários e secundários. Estes últimos englobam os sinérgicos, os removedores de oxigênio, os biológicos, os agentes quelantes e os mistos (BARROS, 2011).

Na indústria alimentícia está se tornando comum a adição desses aditivos com efeito antioxidantes, tanto de origem sintética como natural, sendo usados para inibir ou retardar a oxidação lipídica de produtos processados, evitando a produção de produtos tóxicos, minimizando o processo de rancificação, melhorando

diretamente na qualidade sensorial e aumentando a vida de prateleira (KAUR; SOGI; WANI, 2015; MACHADO et al., 2014).

Os antioxidantes sintéticos mais usados, atualmente, são o BHA (Butil-hidroxi-anisol), BHT (Butil-hidroxi-tolueno), TBHQ (Terc-butilhidroquinona) e o PG (propil galato). Estes compostos são capazes de reduzir a oxidação lipídica devido a sua estrutura fenólica, além disso, são amplamente aplicados por não apresentarem sabor e nem odor, ressaltando que sua atividade é limitada em temperaturas acima de 180°C. Porém, vem sendo estudadas alternativas naturais tão eficientes quanto os sintéticos, com o benefício de não propiciar efeitos danosos à saúde do consumidor, tornando-se um campo de pesquisa motivador na busca deste tipo de antioxidante (CORDEIRO, 2013; VEIGA-SANTOS et al., 2018).

Antioxidantes naturais retardam a peroxidação lipídica em alimentos prontos, ampliando a vida útil do produto. Os compostos mais estudados são o ácido gálico, os ácidos fenólicos, o ácido cafeico, ácido elágico, o ácido ascórbico, a vitamina E, o  $\beta$ -caroteno, os flavonoides, tocoferóis, fosfolípidos, aminoácidos, pigmentos, esteróis e outros compostos fenólicos. Boa parte destes compostos apresentam similaridades quanto à estrutura molecular básica, pois possuem pelo menos um anel aromático, ao qual está ligado um grupo hidroxila (BARROS, 2011).

As metodologias utilizadas para avaliar atividade antioxidante de compostos são diversas, dentre as quais destaca-se os sequestradores de radical livre ABTS (2,2-azino-bis-(3-etil-benzotiazolina-6-ácido sulfônico)) e DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil), FRAP (poder antioxidante de redução do ferro), auto-oxidação do sistema  $\beta$ -caroteno/ácido linoleico e ORAC (capacidade de absorção do radical oxigênio) (CAZARIN et al., 2014; CHEN et al., 2019; CVETANOVIC et al., 2019; RESENDE; FRANCA; OLIVEIRA, 2018; WANG et al., 2018).

## 2.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DE ÓLEOS E GORDURAS

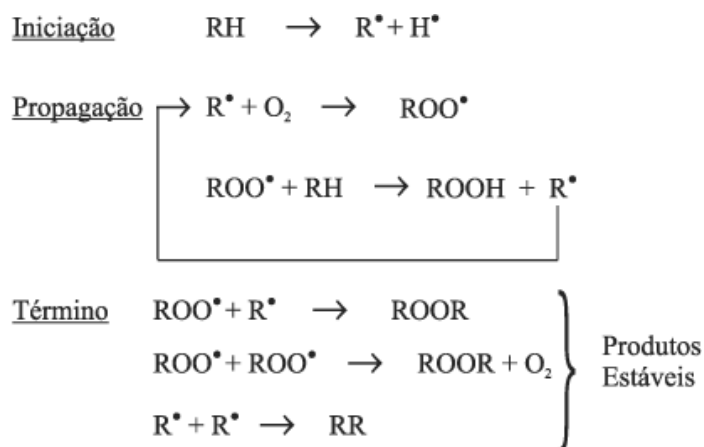
Os óleos e as gorduras são substâncias de cadeias moleculares complexas, apresentando características físico-químicas bem distintas, conforme o tipo de ligação intermolecular existente. A diferença principal reside na proporção de grupos acila saturados e insaturados, tornando os óleos líquidos à temperatura ambiente de

25°C, ao passo que nas gorduras as cadeias carbônicas são saturadas, deixando-as sólidas à mesma temperatura. Conforme a sua forma estrutural podemos ter formas cis e trans, e os seus derivados são encontrados principalmente nas seguintes formas derivadas: monoacilgliceróides, diacilgliceróides e triacilgliceróides (SILVA; MARSIGLIA; FREIRE, 2016).

A estabilidade oxidativa de óleos e gorduras constitui o parâmetro global de avaliação da qualidade destes produtos, através do controle durante todas as etapas, que vai desde a obtenção, processamento, distribuição, armazenamento até a sua utilização. Estes produtos estão sujeitos a uma série de reações de degradação, por diferentes vias como auto-oxidação, foto-oxidação e térmica, que podem levar a modificações estruturais, com surgimento de odores e de sabores desagradáveis, além de afetar a qualidade nutricional. Estas modificações dependem de vários fatores intrínsecos e extrínsecos, como a insaturação dos ácidos graxos, presença de compostos não glicérides (fosfolípidos, fitoesteróides, carotenoides, tocoferóis), condições ambientais, uso de antioxidantes, entre outros (ANTONIASSI, 2001; CORDEIRO, 2013).

A oxidação lipídica está associada à reação do oxigênio com ácidos graxos insaturados e ocorre conforme as etapas ilustradas na figura 2. Normalmente, prossegue muito lentamente na fase inicial, até que atinja um aumento repentino após o período de indução.

Figura 2 - Mecanismo de reação da oxidação lipídica.



onde: RH - Ácido graxo insaturado; R<sup>•</sup> - Radical livre;  
ROO<sup>•</sup> - Radical peróxido e ROOH - Hidroperóxido

Fonte: (ANDREO; JORGE, 2007)

Segundo Andreo & Jorge (2007), na etapa da inicia<sup>2</sup>o ocorre a forma<sup>2</sup>o de radicais livres devido a retirada de um hidrogênio do carbono alílico da molécula do ácido graxo, na presença de luz e calor. Na propaga<sup>2</sup>o, os radicais livres (moléculas susceptíveis ao ataque do oxigênio atmosférico) são convertidos em outros radicais, como peróxidos e hidroperóxidos, que são produtos primários da oxida<sup>2</sup>o lipídica, estes atuam como propagadores da rea<sup>2</sup>o, resultando num processo autocatalítico. No término, os radicais combinam-se formando produtos estáveis, obtidos por cisão e rearranjo dos peróxidos, como epóxidos, compostos voláteis e não-voláteis, denominados de produtos secundários de oxida<sup>2</sup>o. Deste modo, a oxida<sup>2</sup>o lipídica é um processo de autopropaga<sup>2</sup>o e auto-acelera<sup>2</sup>o.

Os radicais lipídicos livres gerados durante a inicia<sup>2</sup>o e propaga<sup>2</sup>o são estabilizados por ressonância, o que também leva a deslocar as duplas ligações, ocorrendo isomeriza<sup>2</sup>o cis e trans, produzindo os dienos e trienos conjugados devido ao rearranjo das ligações duplas interrompidas em PUFA, que são usados como um indicador de oxida<sup>2</sup>o (LUTZ, 2008; LUZIA; JORGE, 2009). Durante a propaga<sup>2</sup>o, hidroperóxidos lipídicos são produzidos como produtos primários de oxida<sup>2</sup>o, são instáveis e quebram uma vasta gama de produtos secundários da oxida<sup>2</sup>o, incluindo aldeídos, cetonas, ácidos, hidrocarbonetos, ácidos orgânicos voláteis e compostos de epoxi, entre outros, sendo percebidos como off-flavors (CORDEIRO, 2013).

Para aumentar a estabilidade oxidativa de alimentos e gorduras, há necessidade de diminuir a incidência de todos os fatores intrínsecos e extrínsecos que os favoreçam. Para isso, é preciso controlar os níveis de energia, temperatura e luz, que são responsáveis pelo desencadeamento do processo de forma<sup>2</sup>o de radicais livres, remover possíveis traços de metais e foto sensibilizadores, evitar o contato com oxigênio e inativar enzimas. No entanto, todas essas medidas nem sempre são viáveis e muitas vezes, o caminho mais simples para reduzir a oxida<sup>2</sup>o lipídica é a adi<sup>2</sup>o de antioxidantes diretamente no produto, ou a utiliza<sup>2</sup>o de embalagens ativas antioxidantes (CORDEIRO, 2013; DANTAS et al., 2015; SANTANA et al., 2013; SOUZA et al., 2015).

## 2.2.1 M<sup>2</sup>STODOS DE AVALIA<sup>2</sup>Ó DA ESTABILIDADE OXIDATIVA

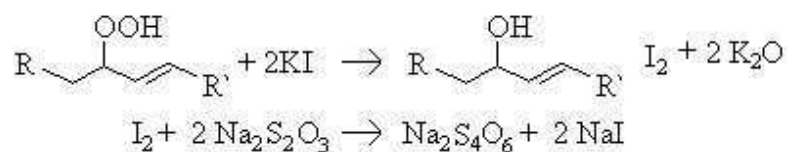
Óleos e gorduras s<sup>2</sup>o submetidos a testes de oxida<sup>2</sup>o acelerada, sob condi<sup>2</sup>ões padronizadas e ponto final estabelecido, correspondendo ao estado de deteriora<sup>2</sup>o oxidativa do produto num determinado tempo. Os m<sup>2</sup>étodos dispon<sup>2</sup>veis podem ser classificados em quatro grupos, em fun<sup>2</sup>o da: absor<sup>2</sup>o de oxig<sup>2</sup>enio, perda de substratos iniciais, forma<sup>2</sup>o de hidroper<sup>2</sup>óxidos como produtos da oxida<sup>2</sup>o prim<sup>2</sup>ria e forma<sup>2</sup>o de produtos da oxida<sup>2</sup>o secund<sup>2</sup>ria (ANTONIASI, 2001; BRANCO, 2013; CORDEIRO, 2013; LUZIA; JORGE, 2009).

As altera<sup>2</sup>ões oxidativas ocorridas nos produtos lip<sup>2</sup>ídicos s<sup>2</sup>o normalmente monitoradas atrav<sup>2</sup>és das an<sup>2</sup>álises: do <sup>2</sup>ndice de per<sup>2</sup>óxidos, sensorial, de determina<sup>2</sup>o de dienos/trienos conjugados, de valor de carbonila e de vol<sup>2</sup>áteis, servindo como par<sup>2</sup>metro para o per<sup>2</sup>odo de indu<sup>2</sup>o, sendo definido como o tempo necess<sup>2</sup>rio para atingir uma mudan<sup>2</sup>a na taxa de oxida<sup>2</sup>o ou n<sup>2</sup>vel de rancidez detect<sup>2</sup>vel (ANTONIASI, 2001; CORDEIRO, 2013).

### 2.2.1.1 <sup>2</sup>NDICE DE PER<sup>2</sup>ÓXIDO

O <sup>2</sup>ndice de per<sup>2</sup>óxidos <sup>2</sup>um dos m<sup>2</sup>étodos mais utilizados para medir o estado de oxida<sup>2</sup>o de produtos lip<sup>2</sup>ídicos, pois os per<sup>2</sup>óxidos s<sup>2</sup>o os primeiros compostos formados durante as rea<sup>2</sup>ões oxidativas. Durante a an<sup>2</sup>álise, a amostra de <sup>2</sup>leo com solvente <sup>2</sup>adicionada a uma solu<sup>2</sup>o de iodeto de pot<sup>2</sup>ássio saturada. Os <sup>2</sup>ons iodeto reagem com os per<sup>2</sup>óxidos, produzindo I<sub>2</sub>. O excesso de I<sup>2</sup> reage e fica na solu<sup>2</sup>o. Ao adicionar amido, como indicador, a solu<sup>2</sup>o ficar<sup>2</sup> azul na presen<sup>2</sup>a de I<sub>2</sub>. Ao titular a solu<sup>2</sup>o com o tiossulfato de s<sup>2</sup>odio, este <sup>2</sup> oxidado a tetrationato de s<sup>2</sup>odio e o iodo <sup>2</sup> reduzido a I<sup>-</sup>, causando a perda da cor azulada (AOCS, 1990).

Figura 3 - Rea<sup>2</sup>o qu<sup>2</sup>mica de forma<sup>2</sup>o de per<sup>2</sup>óxidos.



Fonte: (AOCS, 1990).

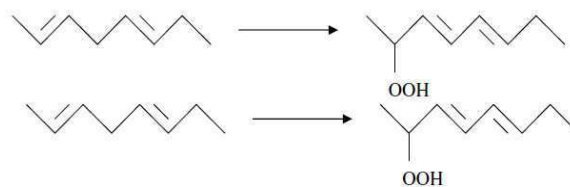
Assim, a quantidade de tiosulfato consumida  $V$  é proporcional a quantidade de per<sup>2</sup>óxidos presentes na amostra, pelo método Cd 8-53 da AOCS (1990) como descrito no manual do instituto Adolf Lutz (LUTZ, 2008, p. 588-589). Os resultados são expressos em meq/kg e calculados a partir da equa<sup>2</sup>o 1, em que:  $V$ : mL da solu<sup>2</sup>o de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titula<sup>2</sup>o da amostra,  $V_0$ : mL da solu<sup>2</sup>o de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  gasto na titula<sup>2</sup>o do branco,  $N$ : normalidade da solu<sup>2</sup>o de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $f$ : fator da solu<sup>2</sup>o de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $m$  = mL de g da amostra.

$$\text{meq/kg} = \frac{1000 \cdot N \cdot (V - V_0) \cdot f}{m} \quad (\text{Equa}^2\text{o 1})$$

### 2.2.1.2 DETERMINA<sup>2</sup>Ó DA EXTIN<sup>2</sup>Ó ESPECÍFICA POR ABSOR<sup>2</sup>Ó NA REGI<sup>2</sup>Ó DO ULTRAVIOLETA - DIENOS E TRIENOS CONJUGADOS

A oxida<sup>2</sup>o dos ácidos graxos poli-insaturados ocorre com a forma<sup>2</sup>o de hidroper<sup>2</sup>óxidos e deslocamento das duplas liga<sup>2</sup>ões, com consequente forma<sup>2</sup>o de dienos conjugados (Figura 4) e dos trienos conjugados, em particular as adicetonas ou as cetonas insaturadas.

Figura 4 - Forma<sup>2</sup>o de dienos conjugados



Fonte: (LUTZ, 2008)

A análise espectrofotométrica na regi<sup>2</sup>o do ultravioleta, pode fornecer informa<sup>2</sup>ões sobre a qualidade de óleo e gordura, em termos do seu estado de conserva<sup>2</sup>o e altera<sup>2</sup>ões causadas pelo processamento. A absor<sup>2</sup>o em 233 e 270nm, comprimentos de onda especificados no método, é devida à presen<sup>2</sup>a de sistemas dienos e trienos conjugados, respectivamente. Neste método, o óleo ou gordura é dissolvido em solvente apropriado e a extin<sup>2</sup>o da solu<sup>2</sup>o é determinada nos comprimentos de onda especificados, usando como refer<sup>2</sup>ncia o solvente puro. Estas absor<sup>2</sup>ões são expressas como extin<sup>2</sup>ões específicas (a absorb<sup>2</sup>ncia de uma

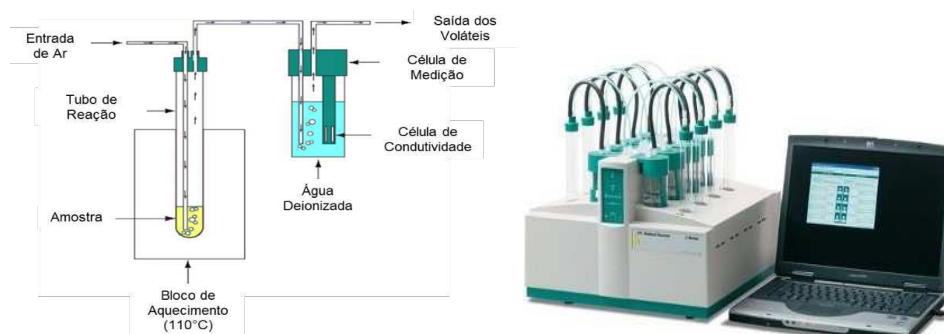
solu<sup>2</sup>o a 1% do  $\text{A}\tilde{\text{e}}\text{o}$  no solvente especificado, numa espessura de 1 cm), convencionalmente indicadas por K (LUTZ, 2008; VEIGA-SANTOS et al., 2018).

### 2.2.1.3 RANCIMAT

Os m<sup>2</sup>todos de avalia<sup>2</sup>o oxidativa de  $\text{A}\tilde{\text{e}}\text{o}$ s e gorduras automatizados foram desenvolvidos para acelerar a obten<sup>2</sup>o dos resultados e minimizar os gastos com reagentes, entre os mais utilizados est<sup>2</sup>o os baseados no aumento da condutividade el<sup>2</sup>trica que utilizam instrumentos comercialmente dispon<sup>2</sup>veis, como Rancimat da marca Metrohm (Su<sup>2</sup>a), OSI (Oil Stability Instrument) da marca Omnim (EUA), o PetroOXY da marca Petrotest, entre outros (BRANCO, 2013; CIE MNIEWSKA-ZYTKIEWICZ et al., 2014; MURTA VALLE; LEONARDO; DWECK, 2014).

O m<sup>2</sup>todo que utiliza o Rancimat foi adotado pela American and Japan Oil Chemists' Society (AOCS e JOCS), sendo recomendado atrav<sup>2</sup>s do m<sup>2</sup>todo da AOCS Cd 12b-92 (2009), onde a an<sup>2</sup>lise se baseia no registro das varia<sup>2</sup>es da condutividade da  $\text{A}\tilde{\text{g}}\text{ua}$  deionizada, na qual se faz a coleta dos produtos vol<sup>2</sup>teis oriundos da amostra, principalmente o  $\text{A}\tilde{\text{c}}\text{i}\text{d}\text{o}$  f $\tilde{\text{a}}\text{r}\text{m}\text{i}\text{c}\text{o}$ , seguido do  $\text{A}\tilde{\text{c}}\text{i}\text{d}\text{o}$  ac<sup>2</sup>etico e capr<sup>2</sup>ico. Estes compostos s<sup>2</sup>o obtidos ap<sup>2</sup>os inicia<sup>2</sup>o for<sup>2</sup>ada da oxida<sup>2</sup>o sob temperatura de 110 $\text{C}$ , sendo arrastados pelo fluxo de ar ( $\text{O}_2$ ) que passa atrav<sup>2</sup>s do  $\text{A}\tilde{\text{e}}\text{o}$ . Uma curva de condutividade el<sup>2</sup>trica ( $\approx\text{s}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) em fun<sup>2</sup>o do tempo (h)  $\tilde{\text{e}}$  gerada automaticamente pelo software que acompanha o equipamento. As proje<sup>2</sup>es de retas passando pela linha de base e pela tangente, a partir do ponto de inflex<sup>2</sup>o da curva, se interceptam num ponto que corresponde na escala de tempo ao per<sup>2</sup>odo de indu<sup>2</sup>o (ANTONIASSI, 2001; CORDEIRO, 2013).

Figura 5 - Equipamento e princ<sup>2</sup>pio de funcionamento do Rancimat.



Fonte: Imagem do Google.

#### 2.2.1.4 PETROOXY

O equipamento PetroOXY foi desenvolvido para determinar a estabilidade oxidativa de biodiesel e suas blends, conforme metodologia descrita pela ASTM D7545-09 (2009). Por<sup>2</sup>im, nos <sup>2</sup>ltimos anos, tem sido utilizado como um m<sup>2</sup>todo alternativo para avaliar a estabilidade oxidativa de <sup>2</sup>leos, gorduras e outros produtos aliment<sup>2</sup>cios, atrav<sup>2</sup>s da modifica<sup>2</sup>o desta metodologia, como pode ser visto no trabalho de Cordeiro (2013). Esta amplia<sup>2</sup>o na aplica<sup>2</sup>o se deve ao tempo reduzido dos ensaios, sendo de f<sup>2</sup>cil manuseio e r<sup>2</sup>pida limpeza, al<sup>2</sup>im de proporcionar uma boa reprodutibilidade e, quando comparado ao Rancimat, os resultados s<sup>2</sup>o mais completos, pois incluem todos os produtos de oxida<sup>2</sup>o, vol<sup>2</sup>teis e n<sup>2</sup>o vol<sup>2</sup>til, proporcionando assim uma an<sup>2</sup>lise completa (MACHADO et al., 2014; MURTA VALLE; LEONARDO; DWECK, 2014).

O petroOxy possui uma pequena c<sup>2</sup>mara de ensaio, hermeticamente fechada, onde uma amostra de 5 mL <sup>2</sup> aquecida em conjunto com oxig<sup>2</sup>enio. A partir deste passo, inicia um r<sup>2</sup>pido processo de envelhecimento artificial da amostra, onde <sup>2</sup> observada uma queda de press<sup>2</sup>o no sistema em 10%, onde a press<sup>2</sup>o inicial <sup>2</sup> de 700 kPa e a temperatura de 110<sup>2</sup>C. O consumo de oxig<sup>2</sup>enio e a queda de press<sup>2</sup>o <sup>2</sup> diretamente relacionada com a estabilidade <sup>2</sup> oxidativa e o resultado <sup>2</sup> expresso em per<sup>2</sup>odo de indu<sup>2</sup>o, em horas (CORDEIRO, 2013).

Figura 6 - Equipamento PetroOXY marca Petrotest.



Fonte: Imagem do Google.

O uso de dois ou mais m<sup>2</sup>todos de avalia<sup>2</sup>o de produtos de oxida<sup>2</sup>o prim<sup>2</sup>ria e secund<sup>2</sup>ria <sup>2</sup> altamente recomendado, pois cada m<sup>2</sup>todo apresenta vantagens e desvantagens. Por<sup>2</sup>im, nenhum m<sup>2</sup>todo se correlaciona de um modo



significativo com as modifica<sup>7</sup>es sensoriais produzidas no decurso das rea<sup>7</sup>es de oxida<sup>2</sup>o (MURTA VALLE; LEONARDO; DWECK, 2014).

### 2.3 NOVOS INGREDIENTES E BIOADITIVOS

A ind<sup>8</sup>stria nos <sup>8</sup>ltimos anos tem concentrado suas pesquisas na descoberta de novas mat<sup>8</sup>rias-primas para inovar seus produtos, fundamentando seus estudos na adequa<sup>2</sup>o de processos tecnol<sup>8</sup>gicos, que resulte em mudan<sup>7</sup>as significativas de composi<sup>2</sup>o, estrutura, comportamento f<sup>8</sup>sico-qu<sup>8</sup>mico ou valor nutricional. Para definir se determinado produto <sup>8</sup> um novo ingrediente, precisa verificar os crit<sup>8</sup>rios dispostos na legisla<sup>2</sup>o sanit<sup>8</sup>ria vigente no pa<sup>8</sup>s de desenvolvimento (ANVISA, 2013). Segundo a Resolu<sup>2</sup>o RDC n<sup>8</sup> 16/ 1999, os novos ingredientes s<sup>2</sup>o subst<sup>8</sup>ncias que n<sup>2</sup>o tem hist<sup>8</sup>rico de consumo no pa<sup>8</sup>s, utilizados no preparo ou na fabrica<sup>2</sup>o de alimentos, e que est<sup>2</sup>o presentes no produto final em sua forma original ou modificada (BRASIL - MINIST<sup>8</sup>RIO DA SA<sup>8</sup>DE, 1999).

Dentre estes ingredientes as farinhas v<sup>8</sup>m ganhado destaque, de acordo com a ANVISA Resolu<sup>2</sup>o RDC n<sup>8</sup> 263/ 2005, as farinhas s<sup>2</sup>o definidas como produtos obtidos de partes comest<sup>8</sup>veis de uma ou mais esp<sup>8</sup>cies de cereais, leguminosas, frutos, sementes, tub<sup>8</sup>rculos e rizomas por moagem e ou outros processos tecnol<sup>8</sup>gicos considerados seguros para produ<sup>2</sup>o de alimentos. Os produtos devem ser obtidos, processados (com umidade m<sup>8</sup>xima 15 g/100g), embalados, armazenados, transportados e conservados em condi<sup>7</sup>es que n<sup>2</sup>o produzam, desenvolvam e ou agreguem subst<sup>8</sup>ncias f<sup>8</sup>sicas, qu<sup>8</sup>micas ou biol<sup>8</sup>gicas que coloquem em risco a sa<sup>8</sup>de do consumidor, obedecendo as normas de Boas Pr<sup>8</sup>ticas de Fabrica<sup>2</sup>o. (BRASIL - MINIST<sup>8</sup>RIO DA SA<sup>8</sup>DE, 2005)

Outro aspecto que deve ser observado da Resolu<sup>2</sup>o n<sup>8</sup> 16/1999 <sup>8</sup> que qualquer ingrediente utilizado exclusivamente com finalidade tecnol<sup>8</sup>gica n<sup>2</sup>o <sup>8</sup> considerado um novo ingrediente, excluindo do seu <sup>8</sup>mbito de aplica<sup>2</sup>o os novos aditivos alimentares e os coadjuvantes de tecnologia de fabrica<sup>2</sup>o (BRASIL - MINIST<sup>8</sup>RIO DA SA<sup>8</sup>DE, 2009). Sendo assim, o desenvolvimento de bioaditivos que s<sup>2</sup>o considerados aditivos naturais provenientes da extra<sup>2</sup>o de subst<sup>8</sup>ncias bioativas de fontes vegetais, devem atender a Resolu<sup>2</sup>o RDC n<sup>8</sup> 243/2018, que

define subst<sup>o</sup>ncias bioativas como os nutrientes e n<sup>o</sup> nutrientes que possuem a<sup>2</sup>o metab<sup>4</sup>rica ou fisiol<sup>4</sup>gica espec<sup>o</sup>fica, podendo ser usadas como antioxidantes naturais. As subst<sup>o</sup>ncias bioativas compreendem, entre outras, os caroten<sup>4</sup>ides, os fitoester<sup>4</sup>is, os flavon<sup>4</sup>ides, os fosfolip<sup>o</sup>deos, os organossulfurados e os polifen<sup>4</sup>is (BRASIL - MINIST<sup>4</sup>RIO DA SA<sup>Q</sup>DE, 2018).

## 2.4 EMBALAGEM PARA ALIMENTOS

As embalagens acompanham a hist<sup>4</sup>ria da humanidade, desde o dia em que se descobriu a necessidade de transportar e proteger os alimentos. Os primeiros recipientes utilizados como embalagem surgiram h<sup>o</sup>mais de 10.000 anos e serviam para beber algum produto l<sup>q</sup>uido e transportar os alimentos durante o per<sup>o</sup>do de migra<sup>2</sup>o, tais como, cascas de coco ou conchas do mar, usados em estado natural, sem qualquer beneficiamento. Tigelas de madeira, cestas de fibras naturais, bolsas de peles de animais e potes de barro, de cer<sup>o</sup> mica e de vidro, estes fizeram parte de uma segunda gera<sup>2</sup>o de embalagem, com foco na conserva<sup>2</sup>o dos alimentos, e foram evoluindo at<sup>q</sup> atingir a atualidade do alum<sup>o</sup>nio e do pl<sup>4</sup>stico nas suas v<sup>4</sup>rias modalidades (REBELLO, 2009).

Segundo a ANVISA RDC n<sup>o</sup> 91/2001 (BRASIL - MINIST<sup>4</sup>RIO DA SA<sup>Q</sup>DE, 2001), embalagem <sup>4</sup>o artigo que est<sup>o</sup>em contato direto com alimentos, destinado a cont<sup>4</sup>-los, desde a sua fabrica<sup>2</sup>o at<sup>q</sup> a sua entrega ao consumidor, com a finalidade de proteg<sup>4</sup>-los de agentes externos, de altera<sup>2</sup>o<sup>es</sup> e de contamina<sup>2</sup>o<sup>es</sup>, assim como de adultera<sup>2</sup>o<sup>es</sup>.

As embalagens apresentam diversos benef<sup>o</sup>cios, como a prote<sup>2</sup>o as condi<sup>2</sup>o<sup>es</sup> ambientais tais como luz, oxig<sup>4</sup>nio, umidade, microrganismos, stress mec<sup>o</sup>nico e poeira, asseguram a correta informa<sup>2</sup>o sobre a utiliza<sup>2</sup>o do produto, previnem ou reduzem os danos ao produto, apresentam conveni<sup>4</sup>ncia de uso para o consumidor (embalagens de f<sup>4</sup>cil abertura, mecanismos de dosagem, etc.), reduzem ou eliminam os riscos de adultera<sup>2</sup>o, aumentam a vida de prateleira e reduzem os custos de produ<sup>2</sup>o. Alguns dos requerimentos b<sup>4</sup>sicos de uma embalagem s<sup>o</sup>: boas propriedades de mercado, pre<sup>o</sup>s razo<sup>4</sup>veis, viabilidade t<sup>4</sup>cnica, adequada

para contato com alimentos, possibilidade de reciclagem ou reutiliza<sup>2</sup>o e, baixo impacto ambiental (REBELLO, 2009; SOARES et al., 2009)

Ao longo do tempo, medida que novas necessidades surgiam, novas tecnologias e novos produtos passaram a ser utilizados no desenvolvimento de embalagens. Atualmente, a crescente preocupa<sup>2</sup>o com a seguran<sup>2</sup>a alimentar, a extens<sup>2</sup>o da vida de prateleira, a rela<sup>2</sup>o custo-efici<sup>2</sup>ncia, a conveni<sup>2</sup>ncia para o consumidor e problemas ambientais, t<sup>2</sup>m impulsionado o desenvolvimento de novas embalagens bem como de novas mat<sup>2</sup>rias-primas para a sua elabora<sup>2</sup>o (CAETANO, 2016).

Em virtude principalmente do impacto ambiental, tem crescido o interesse em substituir os pol<sup>2</sup>meros sint<sup>2</sup>ticos (pl<sup>2</sup>sticos derivados do petr<sup>2</sup>leo), por materiais biodegrad<sup>2</sup>veis e provenientes de fontes renov<sup>2</sup>veis. O Brasil produz toneladas de lixo diariamente deixando os lix<sup>2</sup>es a c<sup>2</sup>lu aberto cada dia mais lotado, e quando n<sup>2</sup>o tratado, constitui-se em s<sup>2</sup>rio problema sanit<sup>2</sup>rio. As poss<sup>2</sup>veis solu<sup>2</sup>es para a quest<sup>2</sup>o s<sup>2</sup>o: a cria<sup>2</sup>o de aterros sanit<sup>2</sup>rios em locais apropriados, o programa de coleta seletiva de lixo e reciclagem, bem como o desenvolvimento de materiais biodegrad<sup>2</sup>veis, como solu<sup>2</sup>o para os problemas provenientes dos materiais derivados do petr<sup>2</sup>leo (FENG et al., 2018; MENDES et al., 2016; SUN et al., 2017).

#### 2.4.1 EMBALAGEM BIODEGRAD<sup>2</sup>VEL

O desenvolvimento de materiais biodegrad<sup>2</sup>veis, a partir de pol<sup>2</sup>meros provenientes de fontes renov<sup>2</sup>veis, surge como uma das solu<sup>2</sup>es para os problemas ambientais. Os principais materiais naturais utilizados s<sup>2</sup>o prote<sup>2</sup>nas (case<sup>2</sup>na, prote<sup>2</sup>nas do soro do leite, prote<sup>2</sup>na do milho-ze<sup>2</sup>na, prote<sup>2</sup>na do trigo-gl<sup>2</sup>sten, col<sup>2</sup>geno e gelatina), polissacar<sup>2</sup>deos e seus derivados (derivados da celulose, quitosana, amido, alginatos, pectinas e gomas) e lip<sup>2</sup>dios (monoglicer<sup>2</sup>deos, <sup>2</sup>cidos graxos, ceras naturais) (MORENO et al., 2017; MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017; YEPES et al., 2018).

Na elabora<sup>2</sup>o de filmes biodegrad<sup>2</sup>veis diversos componentes est<sup>2</sup>o envolvidos, cada qual com uma finalidade espec<sup>2</sup>fica, sendo baseada na dispers<sup>2</sup>o ou solubiliza<sup>2</sup>o, onde essas formula<sup>2</sup>es s<sup>2</sup>o constitu<sup>2</sup>das de um ou mais agente

formador de filme (macromol<sup>4</sup>culas), solventes (Água, etanol ou Ácidos org<sup>o</sup>nicos), plastificantes (glicerol, sorbitol, a<sup>7</sup>scar invertido, sacarose), agentes de liga, agente ajustador do pH (Ácido ac<sup>4</sup>ltico, NH<sub>4</sub>OH) e de aditivos (aromatizantes, antioxidantes, antimicrobianos, conservantes, agentes de cor). Ap<sup>4</sup>s o preparo da solu<sup>2</sup>o, devem passar por uma opera<sup>2</sup>o de secagem para a forma<sup>2</sup>o, que pode ser do tipo modelagem ou casting e extrus<sup>2</sup>o (CAETANO, 2016; DANTAS et al., 2015; MELO; AOUADA; MOURA, 2017; SOUZA et al., 2015).

Dentre as macromol<sup>4</sup>culas utilizadas destaca-se os polissacar<sup>o</sup>deos, que s<sup>2</sup>o pol<sup>o</sup>meros naturais que tanto agem como dep<sup>4</sup>sito de energia nas plantas (amido) e animais (glicog<sup>o</sup>, nio), como exercem fun<sup>7</sup>pes estruturais na parede celular de plantas (celulose, pectina) ou no exoesqueleto de insetos e crust<sup>o</sup>ceos (quitina), e na forma<sup>2</sup>o de filmes exercem um papel importante, capaz de formar uma matriz cont<sup>o</sup>nua e de coes<sup>2</sup>o adequada (GOMES, 2008).

O amido <sup>4</sup>um polissacar<sup>o</sup>deo natural encontrado na forma de gr<sup>o</sup>nulos em cereais, ra<sup>z</sup>es e tub<sup>4</sup>rculos, vem ganhando especial aten<sup>2</sup>o devido ao seu baixo custo, abund<sup>o</sup>ncia e alta aplicabilidade (CAETANO, 2016; LADISLAU, 2007; SANTOS et al., 2011). O uso do amido na produ<sup>2</sup>o de pl<sup>o</sup>sticos iniciou-se nos anos 70 e os primeiros estudos sobre o uso do amido em embalagens foram baseados na substitui<sup>2</sup>o parcial da matriz polim<sup>4</sup>rica sint<sup>4</sup>tica pelo amido (FARIAS et al., 2012; LADISLAU, 2007).

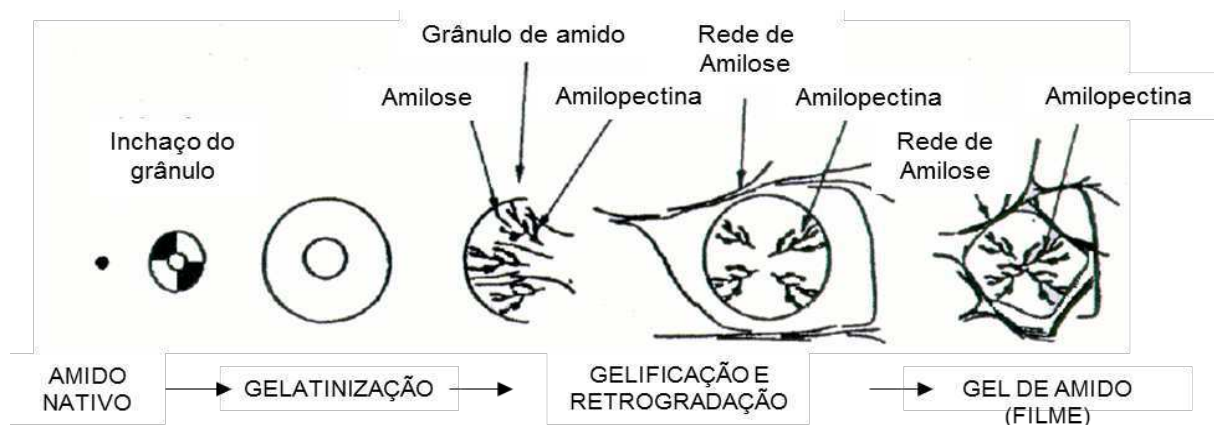
O amido de mandioca, de batata e de milho s<sup>2</sup>o as fontes mais estudadas, a maioria destas cont<sup>4</sup>m 20-30 % de amilose e 70-80 % de amilopectina, raz<sup>2</sup>o que varia com a fonte bot<sup>o</sup>nica, sendo o amido ou a f<sup>4</sup>cula de mandioca com aproximadamente 18% de amilose. O arranjo estrutural destas macromol<sup>4</sup>culas permite a forma<sup>2</sup>o de <sup>o</sup>reas cristalinas e amorfas nos gr<sup>o</sup>nulos, onde as <sup>o</sup>reas cristalinas mant<sup>4</sup>m a estrutura dos gr<sup>o</sup>nulos, controlam o seu comportamento na <sup>o</sup>gua e os tornam relativamente resistentes ao ataque enzim<sup>o</sup>tico e qu<sup>o</sup>mico (FARIAS et al., 2012).

A propor<sup>2</sup>o de amilose e amilopectina nos amidos tem influ<sup>o</sup>ncia direta na reologia dos filmes, na transpar<sup>o</sup>ncia, brilho, e nas propriedades mec<sup>o</sup>nicas. Os g<sup>4</sup>lis de amido com alto teor de amilose s<sup>2</sup>o mais fortes e resistentes que os g<sup>4</sup>lis com alto teor de amilopectina e tem maior tend<sup>o</sup>ncia a retrograda<sup>2</sup>o, afetam o percentual de alongamento dos filmes durante o envelhecimento, pois pode cristalizar durante o

armazenamento. Já a molécula de amilopectina por ser altamente ramificada, após a gelatinização, apresenta uma maior estabilidade durante a estocagem, retardando o processo de retrogradação, o que aumenta a vida útil da suspensão de amido após o cozimento (CAETANO et al., 2018; HOSSEINI; GÓMEZ-GUILLÉN, 2018).

A gelatinização do amido ocorre principalmente na região amorfa do grânulo (no hilo) e segue rapidamente para a periferia. O mecanismo de gelatinização do amido ocorre como demonstrado na figura 7, onde são apresentados os grânulos de amido feitos de amilose (linear) e amilopectina (ramificada); com a adição de água há uma quebra na cristalinidade da amilose e os grânulos incham; a adição de calor e mais água causam um maior inchamento, a amilose começa a se difundir para fora dos grânulos; agora compostos na maior parte por amilopectina, sofrem um colapso e são mantidos em uma rede de amilose formando um gel (FARIAS et al., 2012); 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, ocorrendo o fenômeno de retrogradação. Ocorre redução do volume livre por desidratação, diminuindo a afinidade do polímero pela água, podendo o amido gelatinizado formar filmes estáveis e flexíveis (GOMES, 2008).

Figura 7 - Esquema de formação do filme de amido



Fonte: (FARIAS et al., 2012)

Os solventes utilizados no preparo dos filmes, normalmente, são: a água, o etanol ou a combinação de ambos. A macromolécula ao dissolver-se forma uma dispersão coloidal, onde sua solubilização está relacionada à capacidade de

intera<sup>2</sup>o macromol<sup>4</sup>cula-solvente, sendo este um aspecto determinante na forma<sup>2</sup>o do material. A total solubilidade ser<sup>8</sup> necess<sup>8</sup>ria para um processo homog<sup>8</sup>neo e eficiente (SANTANA et al., 2013).

Os plastificantes s<sup>2</sup>o mol<sup>4</sup>culas pequenas, de baixa volatilidade e de natureza qu<sup>8</sup>mica similar <sup>-</sup>s macromol<sup>4</sup>culas usadas na constitui<sup>2</sup>o do filme. Quando adicionados <sup>-</sup> solu<sup>2</sup>o filmog<sup>8</sup>nica, modificam a organiza<sup>2</sup>o molecular da rede amil<sup>8</sup>cea, facilitando o acoplamento entre as cadeias polim<sup>4</sup>ricas em virtude de sua habilidade de reduzir a forma<sup>2</sup>o de pontes de hidrog<sup>8</sup>nio entre as cadeias, causando o aumento do volume livre na mol<sup>4</sup>cula ou a mobilidade molecular do pol<sup>8</sup>mero, provocando mudan<sup>4</sup>as nas suas propriedades f<sup>8</sup>sicas, qu<sup>8</sup>micas e mec<sup>8</sup>nicas. Com isso, melhora a flexibilidade, extensibilidade e distensibilidade dos filmes, seguido por diminui<sup>2</sup>o na resist<sup>8</sup>ncia mec<sup>8</sup>nica, temperatura de transi<sup>2</sup>o v<sup>8</sup>tre e barreira a gases e vapor de <sup>8</sup>gua, isso devido <sup>-</sup> higroscopicidade do plastificante e sua a<sup>2</sup>o na quebra da rede amil<sup>8</sup>cea aumentando assim as intera<sup>4</sup>es amido-plastificante, que diminuem a densidade das intera<sup>4</sup>es e consequentemente, a coes<sup>2</sup>o da mol<sup>4</sup>cula (SHIRAI et al., 2013; SOUZA et al., 2015; VU; PHUONG; LUMDUBWONG, 2016).

Os filmes de amido s<sup>2</sup>o preparados normalmente pelo m<sup>4</sup>todo de moldagem ou casting, que constitui do processo de desidrata<sup>2</sup>o da solu<sup>2</sup>o filmog<sup>8</sup>nica sobre uma placa de petri (GOMES, 2008). As principais etapas do processo s<sup>2</sup>o: pesagem padronizada da solu<sup>2</sup>o filmog<sup>8</sup>nica, considerando os s<sup>4</sup>idos totais por placa para garantir a homogeneidade dos filmes, seguido da secagem em estufa com circula<sup>2</sup>o de ar e com temperatura variando de 30 <sup>-</sup> 60 <sup>8</sup>C, por um per<sup>8</sup>odo de 24 <sup>-</sup> 48h, a depender da macromol<sup>4</sup>cula majorit<sup>8</sup>ria da solu<sup>2</sup>o filmog<sup>8</sup>nica. Ap<sup>4</sup>s este per<sup>8</sup>odo de desidrata<sup>2</sup>o, os filmes formados s<sup>2</sup>o colocados em dessecadores com atmosfera controlada a 75% umidade relativa (com saturada de NaCl) ou em B.O.D., <sup>-</sup> 25 <sup>8</sup>C de 3 <sup>-</sup> 7 dias, para auxiliar na remo<sup>2</sup>o dos filmes das placas de petri de modo que n<sup>2</sup>o ocorra danifica<sup>4</sup>es na sua estrutura f<sup>8</sup>sica e mec<sup>8</sup>nica, devido a sua caracter<sup>8</sup>stica hidrof<sup>8</sup>lica, ocorrer<sup>8</sup> a reidrata<sup>2</sup>o durante este per<sup>8</sup>odo de acondicionamento ap<sup>4</sup>s a secagem (GRISI et al., 2008; SOUZA; MACHADO; DRUZIAN, 2013; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012; VEIGA-SANTOS et al., 2018).

Atualmente, a produ<sup>2</sup>o de filmes biodegrad<sup>8</sup>veis tem despertado interesse da comunidade cient<sup>8</sup>fica e da ind<sup>8</sup>stria, em fun<sup>2</sup>o de suas propriedades

sustentáveis e das possíveis aplicações como suporte de substâncias ativas, com a função absorvedora ou liberadora, como uma alternativa para materiais de embalagem ativa (FENG et al., 2018; KADAM et al., 2018; SUN et al., 2017; YEPES et al., 2018).

#### 2.4.2 EMBALAGEM ATIVA

Embalagem ativa é um conceito inovador introduzido como resposta às contínuas mudanças nas atuais demandas de consumo, nas tendências de mercado e nas preocupações relativas à segurança alimentar (FENG et al., 2018; HOSSEINI; GÓMEZ-GUILLÉN, 2018; JARAMILLO et al., 2016; LIN et al., 2017; YOUSSEF; EL-SAYED, 2018). Para que uma embalagem seja considerada ativa deve acumular funções adicionais, além da proteção, entre as quais se destacam a absorção de compostos (como, oxigênio, excesso de água, etileno, dióxido de carbono e outros), que favorecem a deterioração ou liberação/emissão de compostos (como, dióxido de carbono, etanol, antioxidantes ou conservantes), que aumentam a vida útil do produto (ATARÉS; CHIRALT, 2016; GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017; GÓMEZ-ESTACA et al., 2014; MIR et al., 2018; RIBEIRO-SANTOS et al., 2017).

Entre os diversos tipos de embalagens ativas emissoras de compostos, importante para a indústria de produtos lipídicos, estão as com função antioxidantes, que retardam ou previnem significativamente o início ou a propagação da cadeia de reações de oxidação, mesmo presente em baixas concentrações (ATARÉS; CHIRALT, 2016; CAETANO et al., 2018; FANG et al., 2017; GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017; MARCOS et al., 2014). Esse sistema consiste na incorporação de substâncias antioxidantes (naturais ou sintéticas) em material plástico, papéis ou sachês, de onde serão liberadas para proteger os alimentos da degradação oxidativa, consequentemente, diminuindo teor de aditivos incorporados diretamente no alimento, sendo liberados de forma controlada e em menores quantidades, garantindo a segurança, melhorando as características sensoriais e estendendo vida de prateleira do produto (NG et al., 2019; SANTANA et al., 2013; SOUZA et al., 2015; VEIGA-SANTOS et al., 2018).

Normalmente as embalagens ativas comerciais, s<sup>2</sup>o desenvolvidas com antioxidantes sint<sup>4</sup>uticos, como o BHA (Butil-hidroxianisol) e BHT (Butil-hidroxitolueno). Por<sup>4</sup>im, atualmente, a utiliza<sup>2</sup>o de aditivos sint<sup>4</sup>uticos tem sido bastante questionada devido ao aparecimento de diversos estudos que alegam efeitos t<sup>4</sup>xicos e cancer<sup>o</sup>genos. Devido a essa grande preocupa<sup>2</sup>o do consumidor nos alimentos, tem crescido a busca por produtos naturais que possam servir como fontes de antioxidantes, como as diversas partes de plantas ricas em compostos bioativos (CAETANO, 2016; SOUZA et al., 2015).

Alguns antioxidantes naturais que podem ser utilizados como aditivos para embalagens s<sup>2</sup>o os <sup>o</sup>cidos fen<sup>4</sup>olicos, <sup>o</sup>cidos org<sup>o</sup>nicos, extratos de plantas ricas em compostos bioativos (juc<sup>o</sup> barbatim<sup>2</sup>o, hibisco, alecrim, ch<sup>o</sup>verde, ch<sup>o</sup>preto, entre outros) e poliaminas (espermina e espermidina). As subst<sup>o</sup>ncias naturais s<sup>2</sup>o normalmente caras, logo o desenvolvimento de novas embalagens ativas empregando quantidades m<sup>o</sup>nimas destes compostos <sup>o</sup> desej<sup>o</sup>vel para aplica<sup>2</sup>es pr<sup>o</sup>ticas (CAETANO et al., 2018; MASEK et al., 2018; MIR et al., 2018).

### 2.4.3 CARACTERIZA<sup>o</sup> DO MATERIAL FILMOGNICO

#### 2.4.3.1 ESPESSURA

A espessura <sup>o</sup> um par<sup>o</sup>metro importante para material filmog, nico mono ou multicamadas e serve para avaliar a homogeneidade, sendo definida como a dist<sup>o</sup>ncia entre as duas superf<sup>o</sup>cies principais, podendo ser mensurada atrav<sup>o</sup>s de um paqu<sup>o</sup>metro ou micr<sup>o</sup>metro de ponta plana (DANTAS et al., 2015; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012). Existe uma rela<sup>2</sup>o direta entre a espessura e as propriedades f<sup>o</sup>sicas e mec<sup>o</sup>nicas dos materiais, como: a resist<sup>o</sup>ncia mec<sup>o</sup>nica, percentual de alongamento e as propriedades de barreira (a gases e ao vapor de <sup>o</sup>gua) (FENG et al., 2018; SUN et al., 2017; XIE et al., 2015; ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2016).

No processo de produ<sup>2</sup>o do material filmog, nico utilizando a metodologia de casting, onde ocorre a desidrata<sup>2</sup>o atrav<sup>o</sup>s da evapora<sup>2</sup>o do solvente, o



controle da espessura do material filmog<sup>2</sup>nico  $\text{é}$  dif<sup>2</sup>cil, principalmente quando se trabalha com solu<sup>2</sup>o viscosa, como as constitu<sup>2</sup>das de mistura de polissacar<sup>2</sup>deos, devido  $\text{à}$  dificuldade de espalhar esse material na placa de petri (MELO; AOUADA; MOURA, 2017; SILVA et al., 2013), por causa disto, a padroniza<sup>2</sup>o dos s<sup>2</sup>idos totais por placa minimiza este efeito (SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012; VEIGA-SANTOS et al., 2018).

#### 2.4.3.2 PROPRIEDADES DE BARREIRA AO VAPOR D'ÁGUA

O material filmog<sup>2</sup>nico quando moldado em forma de embalagem deve funcionar como uma barreira capaz de limitar as transfer<sup>2</sup>ncias ou trocas de vapor d'água ou gases, entre o alimento e o meio ambiente (ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2016), onde essa caracter<sup>2</sup>stica de barreira pode ser avaliada atrav<sup>2</sup>és da taxa de permeabilidade ao vapor de água. A migra<sup>2</sup>o de vapor de água  $\text{é}$  um dos principais fatores de altera<sup>2</sup>o da qualidade sensorial e da estabilidade de estocagem dos alimentos. A transfer<sup>2</sup>ncia de água nestes materiais ocorre por difus<sup>2</sup>o molecular, e depende do tamanho, natureza qu<sup>2</sup>mica, polaridade e configura<sup>2</sup>o da mol<sup>2</sup>cula penetrante e do movimento molecular da cadeia polim<sup>2</sup>rica (FARIAS et al., 2012; MELO; AOUADA; MOURA, 2017).

Pode-se considerar que o processo de permea<sup>2</sup>o de vapores atrav<sup>2</sup>és dos espa<sup>2</sup>os intermoleculares acontece em tr<sup>2</sup>s etapas: sor<sup>2</sup>o e solubiliza<sup>2</sup>o do permeante na superf<sup>2</sup>cie do material, difus<sup>2</sup>o do permeante atrav<sup>2</sup>és do material devido  $\text{à}$  a<sup>2</sup>o de um gradiente de concentra<sup>2</sup>o e dessor<sup>2</sup>o e/ou evapora<sup>2</sup>o do permeante na outra face do material (KADAM et al., 2018; XIE et al., 2015).

A permeabilidade ao vapor d'água  $\text{é}$  definida pela ASTM E96/E96M-16 (ASTM, 2016) como a taxa de transmiss<sup>2</sup>o de vapor d'água por unidade de  $\text{área}$  atrav<sup>2</sup>és do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de press<sup>2</sup>o entre duas superf<sup>2</sup>cies espec<sup>2</sup>ficas, de temperatura e umidade relativa especificada, baseada na lei de Fick de difus<sup>2</sup>o de massa, por analogia  $\text{à}$  lei de Fourier para condu<sup>2</sup>o de calor e  $\text{à}$  lei de Ohm para a condu<sup>2</sup>o el<sup>2</sup>trica (GOMES, 2008). A permeabilidade ao vapor d'água pode ser calculada de acordo com a equa<sup>2</sup>o 2, onde  $C_i$   $\text{é}$  o coeficiente angular da reta gerada pelo ganho de peso da s<sup>2</sup>lica em

fun<sup>2</sup>o do tempo;  $X$ ,  $\mu$  a espessura (mm) e  $A$ ,  $\mu$  a  $\text{área}$  do filme ( $\text{m}^2$ );  $P_s$ ,  $\mu$  a press<sup>2</sup>o de satura<sup>2</sup>o de vapor de  $\text{água}$   $\text{á}$   $25\text{ }^\circ\text{C}$  ( $22,2\text{mmHg}$ );  $UR_1$ ,  $\mu$  a umidade relativa na c<sup>2</sup>mara (75%) e  $UR_2$ ,  $\mu$  a umidade relativa no interior da c<sup>2</sup>psula (0 %). O resultado  $\mu$  expresso em  $\text{gH}_2\text{O} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{mmHg}$  (CAETANO, 2016).

$$\text{Coeficiente de Permeabilidade} = \frac{\text{Massa de Vapor de Água}}{\text{Área} \cdot \text{Espessura} \cdot \text{Tempo} \cdot \text{Diferença de Pressão de Vapor}}$$

Equa<sup>2</sup>o 2

O coeficiente de permeabilidade n<sup>2</sup>o  $\mu$  s<sup>2</sup> fun<sup>2</sup>o da estrutura qu<sup>2</sup>mica do pol<sup>2</sup>mero, tamb<sup>2</sup>  $\mu$  depende de fatores como a densidade, cristalinidade, reticula<sup>2</sup>o, plastificante, mobilidade das cadeias polim<sup>2</sup>ricas, sensibilidade  $\text{á}$  umidade (a quantidade de material hidrof<sup>2</sup>lico-hidrof<sup>2</sup>ilico) e temperatura. Por isso,  $\mu$  preciso manter as condi<sup>2</sup>es do teste o mais constante poss<sup>2</sup>vel para n<sup>2</sup>o afetar o resultado (ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2016).

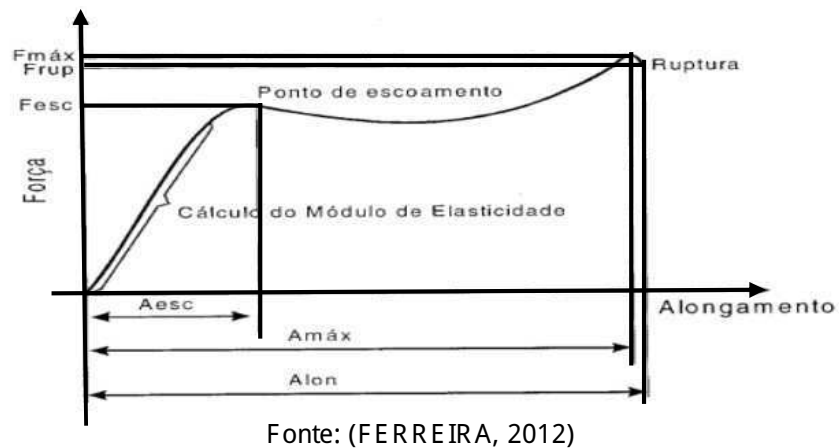
#### 2.4.3.3 PROPRIEDADES MEC<sup>2</sup>NICAS

As propriedades mec<sup>2</sup>nicas est<sup>2</sup>o diretamente relacionadas com a natureza dos componentes utilizados na prepara<sup>2</sup>o do material (macromol<sup>2</sup>culas, solventes, plastificantes e aditivos), juntamente  $\text{á}$  coes<sup>2</sup>o da estrutura da matriz polim<sup>2</sup>rica, que est<sup>2</sup>o relacionada com a distribui<sup>2</sup>o e concentra<sup>2</sup>o de liga<sup>2</sup>es inter e intramoleculares das cadeias do pol<sup>2</sup>mero, com a aptid<sup>2</sup>o do pol<sup>2</sup>mero em formar fortes e/ou numerosas liga<sup>2</sup>es em n<sup>2</sup>vel molecular entre duas cadeias polim<sup>2</sup>ricas, dificultando assim a sua separa<sup>2</sup>o quando submetidas  $\text{á}$  for<sup>2</sup>as mec<sup>2</sup>nicas. Esta aptid<sup>2</sup>o depende da extens<sup>2</sup>o da cadeia polim<sup>2</sup>rica, da sua geometria, da dispers<sup>2</sup>o do seu peso molecular, da natureza e posi<sup>2</sup>o de agrupamentos laterais, al<sup>2</sup>  $\mu$  do processo de fabrica<sup>2</sup>o do material filmog<sup>2</sup> nico por extrus<sup>2</sup>o ou por casting (VU; PHUONG; LUMDUBWONG, 2016; ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2016).

As principais propriedades mec<sup>2</sup>nicas dos materiais filmog<sup>2</sup> nicos (figura 8) s<sup>2</sup>o a resist<sup>2</sup>ncia  $\text{á}$  tra<sup>2</sup>o, que expressa a tens<sup>2</sup>o m<sup>2</sup>xima desenvolvida pelo filme durante um teste de tra<sup>2</sup>o, e o percentual de alongamento, que  $\mu$  a capacidade de

flexibilidade do material (CAETANO et al., 2018; MIR et al., 2018). Os testes mec<sup>o</sup>nicos s<sup>o</sup> geralmente conduzidos de acordo com m<sup>u</sup>ltos padr<sup>o</sup>s da ASTM D882-12 (ASTM, 2012), para determina<sup>2</sup>o de propriedades mec<sup>o</sup>nicas de filmes pl<sup>o</sup>sticos finos. Os materiais filmog<sup>o</sup>,nicos devem ter uma alta resist<sup>o</sup>ncia <sup>-</sup>tra<sup>2</sup>o, enquanto o percentual de alongamento vai depender do tipo de aplica<sup>2</sup>o do material, onde para manter a sua integridade e propriedades de barreira, deve tolerar a tens<sup>o</sup> normalmente encontrada durante a sua aplica<sup>2</sup>o, al<sup>u</sup>m de suportar os efeitos do transporte e do manuseio do produto (VU; PHUONG; LUMDUBWONG, 2016).

Figura 8 - Gr<sup>o</sup>fico de tens<sup>o</sup> vs. deforma<sup>2</sup>o obtido no teste de tra<sup>2</sup>o dos filmes.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVES, M. DA C.; SANTOS, C. P. F. DOS. Do uso popular à validação farmacológica: Uma revisão sobre três espécies da Caatinga. I Congresso Internacional da Diversidade do Semiárido. Anais...Campina Grande, PB: 2016
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, A. AOCS Cd 8-53 - Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. Champaign, USA, AOCS, 1990.
- ANDREO, D.; JORGE, N. Antioxidantes Naturais: Técnicas De Extração. Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos, v. 24, n. 2, p. 319-336, 2007.
- ANGELO, P. M.; JORGE, N. Compostos fenólicos em alimentos - Uma breve revisão. Revista do Instituto Adolfo Lutz, v. 66, n. 1, p. 232-240, 2007.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. Boletim Ceppa, v. 19, p. 353-380, 2001.
- ANVISA. Guia para Comprovação da Segurança de Alimentos e Ingredientes. . 2013, p. 45.
- AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. AOCS Cd 12b-92 - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society: Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods. Champaign, USA, AOCS, 2009.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7545 - 09 Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels - Rapid Small Scale Oxidation Test (RSSOT)., 2009.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting Philadelphia, 2012.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E96/E96M-16 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, 2016.
- ATARSS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. Trends in Food Science and Technology, v. 48, n. 1, p. 51-62, 2016.
- BARIANI, A. et al. Purificação parcial de inibidores de tripsina de sementes de *Caesalpinia ferrea* e *Swartzia polyphylla* e o efeito dos extratos proteolíticos sobre fungos fitopatogênicos. Summa Phytopathol, v. 38, n. 2, p. 1-8, 2012.
- BARROS, A. O. et al. Antioxidant and hepatoprotective activities of *Libidibia ferrea* bark and fruit extracts. International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences, v. 6, n. 11, p. 1-6, 2014.
- BARROS, Z. M. P. Cascas de frutas tropicais como fonte de antioxidantes para enriquecimento de suco pronto. Piracicaba, SP: Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade de São Paulo, 2011.
- BRANCO, V. N. C. Transformações químicas na oxidação acelerada de óleos vegetais e sua relação com a capacidade antioxidante total, uma abordagem multivariada. Rio de Janeiro, RJ: Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos)-

Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 16, de 30 de abril de 1999. Aprova o Regulamento Técnico de Procedimentos para Registro de Alimentos e ou Novos Ingredientes, constante do anexo desta Portaria. . 1999, p. 3-6.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 91/2001, de 13 de junho de 2001 Regulamento Técnico - Critérios Gerais e Classificação de Materiais para Embalagens e Equipamentos em Contato com Alimentos. . 2001, p. 1-6.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 263, de 22 de setembro de 2005 Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelo. . 2005, p. 6.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA-Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Guia de Procedimentos para Pedidos de Inclusão e Extensão de Uso de Aditivos Alimentares e Coadjuvantes de Tecnologia de Fabricação na Legislação Brasileira. . 2009, p. 17.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução N. 243, de 26 de julho de 2018. Dispõe sobre os requisitos sanitários dos suplementos alimentares. . 2018, p. 100.

CAETANO, K. DOS S. Utilização de amido, óleo de orgão e extrato de resíduo de abóbora para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis ativos. Porto Alegre, RG: Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

CAETANO, K. DOS S. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. Food Packaging and Shelf Life, v. 16, n. March, p. 138-147, 2018.

CAVALHEIRO, M. G. et al. Atividades biológicas e enzimáticas do extrato aquoso de *Caesalpinia ferrea* Mart., Leguminosae. Revista Brasileira de Farmacognosia, v. 19, n. 2B, p. 586-591, 2009.

CAZARIN, C. B. B. et al. Capacidade antioxidante e composição química da casca de maracujá (*Passiflora edulis*). Ciência Rural, v. 44, n. 9, p. 1699-1704, 2014.

CHEN, G. et al. Antioxidant and anti-inflammatory properties of flavonoids from lotus plumule. Food Chemistry, v. 277, n. 1, p. 706-712, 2019.

CIE MNIEWSKA-ZYTKIEWICZ, H. et al. Determination of the oxidative stability of hazelnut oils by PDSC and Rancimat methods. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, v. 118, n. 2, p. 875-881, 2014.

CORDEIRO, A. M. T. DE M. Desenvolvimento de Bioaditivos Antioxidantes para Otimização da Estabilidade Oxidativa de Óleos Comestíveis. João Pessoa, PB: Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, 2013.

COSTA, L. M. DA. Desenvolvimento de produto seco por aspersão obtido a partir das cascas do caule de *Libidibia ferrea* Martius var *ferrea* (fabaceae). Manaus, AM: Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacológicas)- Universidade Federal do Amazonas, 2012.

- CUNHA, A. P. et al. Polysaccharides from *Caesalpinia ferrea* seeds - Chemical characterization and anti-diabetic effects in Wistar rats. *Food Hydrocolloids*, v. 65, p. 68-76, 2017.
- CVETANOVIĆ, A. et al. The influence of the extraction temperature on polyphenolic profiles and bioactivity of chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) subcritical water extracts. *Food Chemistry*, v. 271, n. 1, p. 328-337, 2019.
- 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. 1-9, 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.
- FAO. Agricultural Data. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível: <http://www.fao.org/faostat/en/#data/QC>. Acessado em 29/01/2019 Brasília-DF, Brasil, 2019.
- FARIAS, M. ET AL. G. et al. Caracterização físico-química de filmes comestíveis de amido adicionado de acerola (*Malpighia emarginata* D.C.). *Química Nova*, v. 35, n. 3, p. 546-552, 2012.
- FENG, M. et al. Development and preparation of active starch films carrying tea polyphenol. *Carbohydrate Polymers*, v. 196, n. 1, p. 162-167, 2018.
- FERREIRA, M. P. F. Embalagens Ativas para Alimentos: Caracterização e Propriedades. [s.l.] Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- FERREIRA, M. R. A.; SOARES, L. A. L. *Libidibia ferrea* (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz: A review of the biological activities and phytochemical composition. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 9, n. 2, p. 140-150, 2015.
- FRASSON, A. P. Z. ; BITTENCOURT, C. F. ; HEINZMANN, B. M. Caracterização físico-química do caule de *Caesalpinia ferrea* Mart. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 13, n. 1, p. 35-39, 2003.
- GANIARI, S.; CHOULITOU, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. *Trends in Food Science and Technology*, v. 68, n. 1, p. 70-82, 2017.
- GOMES, A. M. M. Reparação, caracterização e avaliação da biodegradabilidade de blendas de amido/quitosana/PVA. Fortaleza, CE: Tese (Doutorado em Química Inorgânica) - Universidade Federal do Ceará, 2008.
- GOMEZ-ESTACA, J. et al. Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, v. 35, n. 1, p. 42-51, 2014.
- GRISI, C. V. B. et al. Evaluation of the viability of incorporating natural antioxidants in bio-based packagings. *Food Chemistry Research Developments*, v. Nova Scien, n. 1, p. 1-11, 2008.
- GRISI, C. V. B. et al. Avaliação do rendimento de extração e atividade antioxidante do Barbatimão (*Stryphnodendron barbatimam* Mart.), Jucá (*Caesalpinia ferrea* Mart. Ex Tul.), Hibisco (*Hibiscus Sabdariffa*) e Urtiga Branca (*Lamium album* L.). *IENAG*, p. 7, 2015.
- HASSAN, S. K. et al. Hypoglycemic and antioxidant activities of *Caesalpinia ferrea*

- Martius leaf extract in streptozotocin-induced diabetic rats. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, v. 5, n. 6, p. 462-471, 2015.
- HOSSEINI, S. F.; GOMEZ-GUILLÓN, M. C. A state-of-the-art review on the elaboration of fish gelatin as bioactive packaging: Special emphasis on nanotechnology-based approaches. *Trends in Food Science and Technology*, v. 79, n. 1, p. 125-135, 2018.
- JARAMILLO, C. M. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v. 151, p. 150-159, 2016.
- KADAM, D. et al. An investigation on the effect of polyphenolic extracts of *Nigella sativa* seedcake on physicochemical properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 192, n. 1, p. 347-355, 2018.
- KAUR, D.; SOGI, D. S.; WANI, A. A. Oxidative stability of soybean triacylglycerol using carotenoids and  $\gamma$ -tocopherol. *International Journal of Food Properties*, v. 18, n. 12, p. 2605-2613, 2015.
- KOBAYASHI, Y. T. DA S. et al. Avaliação fitoquímica e potencial cicatrizante do extrato etanólico dos frutos de *Jucá* (*Libidibia ferrea*) em ratos Wistar. *Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci.*, v. 52, n. 1, p. 34-40, 2015.
- LADISLAU, D. E. O. Biofilmes de diferentes fontes de amido. *Ciência Agrotec*, v. 31, n. 1, p. 6-9, 2007.
- LIN, D. et al. Interactions of vegetable proteins with other polymers: Structure-function relationships and applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology*, v. 68, n. 1, p. 130-144, 2017.
- LUTZ, A. *Óleos e Gorduras. Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos*, p. 1-1000, 2008.
- LUZIA, D. M. M.; JORGE, N. Atividade antioxidante do extrato de sementes de limão (Citrus limon) adicionado ao óleo de soja em teste de estocagem acelerada. *Química Nova*, v. 32, n. 4, p. 946-949, 2009.
- MACHADO, Y. L. et al. Antioxidant stability in vegetable oils monitored by the ASTM D7545 method. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 91, n. 7, p. 1139-1145, 2014.
- MARCOS, B. et al. Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing  $\gamma$ -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 1, n. 2, p. 140-150, 2014.
- MARREIRO, R. DE O. et al. Avaliação da citotoxicidade de um enxaguatório bucal contendo extrato de *Libidibia ferrea*. *Brazilian Research in Pediatric Dentistry and Integrated Clinic*, v. 14, n. 3, p. 34-42, 2014.
- MASEK, A. et al. The potential of quercetin as an effective natural antioxidant and indicator for packaging materials. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 16, n. January, p. 51-58, 2018.
- MELO, P. T. S.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. DE. Fabricação de filmes bionanocompósitos base de pectina e polpa de cacau com potencial uso como embalagem para alimentos. *Química Nova*, v. 40, n. 3, p. 247-251, 2017.
- MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and

- thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 452-458, 2016.
- MERLIN, N. et al. Potencial antioxidante e perfil de compostos fenólicos em plantas com indicativo medicinal. *Synergismus scyentifica UTFPR*, v. 12, n. 1, p. 94-101, 2017.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. A Fitoterapia no SUS e o Programa de Pesquisas de Plantas Medicinais da Central de Medicamentos. Brasília, DF, 2006.
- MIR, S. A. et al. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. *Trends in Food Science and Technology*, v. 80, n. 1, p. 141-154, 2018.
- MORENO, O. et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. *Carbohydrate Polymers*, v. 178, n. 1, p. 147-158, 2017.
- MUKURUBIRA, A. R.; MELLE, J. M.; AMONSO, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 165, n. 1, p. 142-148, 2017.
- MURTA VALLE, M. L.; LEONARDO, R. S.; DWECK, J. Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 116, n. 1, p. 113-118, 2014.
- NAKAMURA, E. S. et al. Cancer chemopreventive effects of a Brazilian folk medicine, *Juca*, on in vivo two-stage skin carcinogenesis. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 81, n. 1, p. 135-137, 2002.
- NG, K. R. et al. Antimicrobial and antioxidant activities of phenolic metabolites from flavonoid-producing yeast: Potential as natural food preservatives. *Food Chemistry*, v. 270, n. 1, p. 123-129, 2019.
- NOGUEIRA, G. F. et al. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. *Food Chemistry*, v. 275, n. 1, p. 417-425, 2019.
- NOGUEIRA, N. W. et al. Grau de dormência das sementes de *Juca* em função da posição na vagem. *Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável*, v. 5, n. 1, p. 39-42, 2010.
- OLIVEIRA, G. P. et al. Atividade antimicrobiana in vitro de extratos da casca do caule e da vagem de *Libidibia ferrea* L. frente a microrganismos da cavidade bucal. *Revista Fitos*, v. 8, n. 2, p. 73-160, 2013.
- PAIVA, W. DE S. et al. Atividade antibacteriana da casca do *Juca* (*Libidibia ferrea* (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz), frente a *Staphylococcus* spp. isolados do leite de cabras com mastite. *Archives of Veterinary Science*, v. 20, n. 2, p. 141-146, 2015.
- PASA, M. C. Diversity and use of plants cultivated in the community Cinturão Colina Verde, Cuiabá- MT, Brazil. *Biodiversidade*, v. 14, n. 3, p. 84-93, 2015.
- PEDRO, F. G. G. et al. Composição centesimal e mineral de plantas medicinais comercializadas no mercado do Porto de Cuiabá Mato Grosso, Brasil. *Revista Brasileira de Plantas Mediciniais*, v. 18, n. 1, p. 297-306, 27 jan. 2016.
- PORTO, P. DA S. et al. The phenolic compounds and the antioxidant potential of infusion of herbs from the Brazilian Amazonian region. *Food Research International*, v. 53, n. 2, p. 875-881, 2013.



- REBELLO, F. D. F. P. Revisão - Novas Tecnologias Aplicadas às Embalagens De Alimentos. *Revista Agrogeoambiental*, v. 1, n. 3, p. 156-164, 2009.
- RESENDE, L. M.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S. Buriti (*Mauritia flexuosa* L. f.) fruit by-products flours: Evaluation as source of dietary fibers and natural antioxidants. *Food Chemistry*, v. 270, n. 1, p. 53-60, 2018.
- RIBEIRO-SANTOS, R. et al. Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Trends in Food Science and Technology*, v. 61, n. 1, p. 132-140, 2017.
- ROCHA, W. S. et al. Compostos fenólicos totais e taninos em frutas do cerrado. *Rev. Bras. Frutic*, v. 33, n. 4, p. 1215-1221, 2011.
- SANTANA, M. C. C. B. DE et al. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. *Ciência Rural*, v. 43, n. 3, p. 544-550, 2013.
- SANTOS, A. E. O. DOS et al. Influência de biofilmes de flocula de mandioca e amido de milho na qualidade pós-colheita de mangas Tommy Atkins. *Revista Brasileira de Ciências Agrárias*, v. 6, n. 3, p. 508-513, 2011.
- SHIRAI, M. A. et al. Development of biodegradable flexible films of starch and poly(lactic acid) plasticized with adipate or citrate esters. *Carbohydrate Polymers*, v. 92, n. 1, p. 19-22, 2013.
- SILVA, D. C. et al. Filmes de pectina incorporado de mesocarpo de coco babaçu. *ENBEQ. Anais...Fortaleza, CE: 2013*
- SILVA, D. S.; MARSIGLIA, W. I. M. ; FREIRE, V. A. Análise de acidez e índice de peróxido do óleo de soja utilizado em frituras. *Congresso Nacional de Pesquisa e Ensino em Ciências. Anais...Campina Grande, PB: 2016*
- SILVA, L. C. N. DA et al. Comparative analysis of the antioxidant and DNA protection capacities of *Anadenanthera colubrina*, *Libidibia ferrea* and *Pityrocarpa moniliformis* fruits. *Food and Chemical Toxicology*, v. 49, n. 9, p. 2222-2228, 2011.
- SOARES, N. DE F. F. et al. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. *Revista Ceres*, v. 56, n. 4, p. 370-378, 2009.
- SOUZA, C. O.; MACHADO, B. A. S.; DRUZIAN, J. I. Filme biodegradável antioxidante - base de amido e/ou flocula contendo frutas e/ou derivados, coprodutos e subprodutos. *Cadernos de prospecção CT&I*, v. 6, n. 1, p. 20-26, 2013.
- SOUZA, C. O. DE; SILVA, L. T.; DRUZIAN, J. I. Estudo comparativo da caracterização de filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo polpas de manga e de acerola. *Química Nova*, v. 35, n. 2, p. 262-267, 2012.
- SOUZA, S. J. DE et al. Propriedades Antioxidantes e antimicrobianas de filmes de amido contendo extrato de propolis. *XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq IC 2015. Anais...2015Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/19899>>*
- SOUZA, R. L. A.; CORREIA, R. T. P. Caracterização físico-química e bioativa do Figo-da-Índia e avaliação sensorial de produtos derivados. *Alim. Nutri. = Braz J Food Nutr.*, v. 24, n. 4, p. 369-377, 2013.
- SUN, L. et al. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate*

Polymers, v. 163, n. 1, p. 81-91, 2017.

TEIXEIRA, G. DA S. et al. Plantas medicinais, fitoterápicos e/ou nutracêuticos utilizados no controle da obesidade. Boletim do Grupo em Pesquisa da Flora, Vegetação e Etnobotânica, v. 1, n. 6, p. 27-42, 2014.

THIYAJAI, P. et al. Promising industrial flour processing and household applications of parboiled germinated brown rice (Khao dok mali 105). LWT - Food Science and Technology, v. 73, n. 4, p. 406-411, 2016.

VEIGA-SANTOS, P. et al. Coffee-cocoa additives for bio-based antioxidant packaging. Food Packaging and Shelf Life, v. 18, n. January, p. 37-41, 2018.

VU, N.; PHUONG, H.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. Carbohydrate Polymers, v. 154, n. 1, p. 112-120, 2016.

WANG, T. et al. Ultrasound-negative pressure cavitation extraction of phenolic compounds from blueberry leaves and evaluation of its DPPH radical scavenging activity. Food and Bioprocess Technology, v. 108, n. 1, p. 69-80, 2018.

XIE, F. et al. Characteristics of starch-based films with different amylose contents plasticized by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. Carbohydrate Polymers, v. 122, n. 1, p. 160-168, 2015.

YEPES, O. O. et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. Carbohydrate Polymers, v. 14, n. 4, p. 291-305, 2018.

YOUSSEF, A. M.; EL-SAYED, S. M. Bionanocomposites materials for food packaging applications: Concepts and future outlook. Carbohydrate Polymers, v. 193, n. 1, p. 19-27, 2018.

ZANIN, J. L. B. et al. The Genus *Caesalpinia* L. (Caesalpinaceae): Phytochemical and Pharmacological Characteristics. Molecules, v. 17, n. 1, p. 7887-7902, 2012.

ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two or three component deep eutectic solvents. Carbohydrate Polymers, v. 151, n. 1, p. 103-112, 2016.



## CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E TECNOLÓGICA DO JUCÉ (Libidibia ferrea)

### RESUMO:

A farinha do fruto e da casca do caule do jucé (Libidibia ferrea) obtidos por trituração e secagem em estufa de circulação de ar, foram analisados quanto as características físico-químicas, tecnológicas e de compostos antinutricionais, objetivando-se desenvolver novos ingredientes para indústria alimentícia que tem buscado inovação em seus produtos. As farinhas desenvolvidas são ricas em carboidratos com valores variando de 89,29g/100g para o fruto e 81,76g/100g para a casca do caule do jucé. As farinhas apresentaram baixa retenção de água e de gordura, elevada densidade compactada e real, e valores intermediários de fluidez pelo fator de Hauser e pelo índice de compressibilidade de Carr. A higroscopicidade das farinhas variou de 5,56 g/100g para a casca do caule e 10,31g/100g para o fruto do jucé influenciando na propriedade de solubilidade. Portanto, as farinhas são indicadas como novos ingredientes para melhorar as características sensoriais como, crocância, aumento da sensação e da retenção do sabor do alimento. Os compostos antinutricionais identificados não desestimulam a aplicação tecnológica das farinhas de jucé visto que estudos apontam a ação dos ácidos tânico e fítico como antioxidantes.

**PALAVRAS-CHAVE:** absorção de água, alimento crocante, novo ingrediente, fonte de carboidrato.

### INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia na busca por novos ingredientes para inovar seus produtos, fundamentando seus estudos na adequação de processos tecnológicos, que resulte em mudanças significativas de composição, estrutura, comportamento físico-químico ou valor nutricional (FELKER et al., 2018).

Dentre estes novos ingredientes as farinhas tem tido destaque, definidas como produtos obtidos de partes comestíveis de uma ou mais espécies de cereais, leguminosas, frutos, sementes, tubérculos e rizomas por moagem e/ou outros

processos tecnológicos (BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2005). As farinhas são geralmente usadas em muitas receitas como fonte de carboidratos com o objetivo de melhorar a textura dos alimentos processados (THIYAJAI et al., 2016).

Neste contexto, o jucá ou pau-ferro (*Libidibia ferrea*) surge com fonte alternativa para substituir as farinhas tradicionais. Uma planta de crescimento espontâneo de Nordeste a Sudeste Brasileiro, utilizada em diversas áreas que vai desde a restauração ambiental até aplicada como medicamentos, devido ao seu poder terapêutico comprovado em estudos etnobotânicos e fitoquímicos (BARROS et al., 2014; DIAS et al., 2013). As substâncias bioativas do jucá são encontradas em todas as partes da planta, podendo ser extraídas por infusão para utilização como chá medicinal, para o combate diabético e catarral, cicatrizante, antitumoral, antidiarréico, anti-inflamatório e na prevenção ao câncer (COSTA; GUILHON-SIMPLICIO; SOUZA, 2015; FERREIRA; SOARES, 2015; HASSAN et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2015).

Como não foram encontradas aplicações do jucá na forma de farinha se objetivou avaliar as propriedades físico-químicas e os aspectos tecnológicos do fruto e da casca do caule, visando estabelecer suas potencialidades como novo ingrediente.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

Os frutos e as cascas dos caules do jucá (*Libidibia ferrea*) foram adquiridos nos centros comerciais da Paraíba, Brasil. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (PA) das marcas Sigma-Aldrich, Perkin-Elmer e NEON.

### MÉTODOS

## OBTENÇÃO DA FARINHA DO JUCÉ

As cascas dos caules e os frutos do jucé foram submetidos ao aquecimento a 40 °C em estufa com circulação de ar por 24h. Em seguida, trituradas em moinho de facas tipo Willey da SOLAB-SL31-Brasil, com rotação fixa de 1750 RPM e peneira de aço inox de 10 mesh (1,64-1,76mm Tyler) acoplada ao equipamento. Posteriormente, foram armazenados em sacos plásticos e selados a vácuo, até a realização das análises. Este produto tem pedido de patente sob número de depósito BR 10 2019 0014210.

## PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS E TECNOLÓGICAS

### COMPOSIÇÃO PROXIMAL

As análises de composição proximal foram conduzidas de acordo com os métodos da A.O.A.C (1995). As análises foram realizadas em triplicata. Determinou-se umidade por secagem em estufa a 105 °C sem circulação de ar; proteínas quantificadas pelo método de Kjeldahl utilizando fator de correção 5,75 para produtos de origem vegetal; lipídios extraídos em Soxhlet com éter de petróleo; cinzas foram quantificadas por incineração em mufla a 550 °C e os carboidratos totais por diferença, sendo os açúcares redutores e totais determinados pelo método de Lane-Eynon, baseado na oxidação do cobre. Os resultados foram expressos em g/100g em base seca. O valor energético total proveniente dos nutrientes foram expressos em quilocalorias (kcal)/100g, estimado a partir dos fatores de conversão de Atwater: kcal = (4 x g proteína) + (4 x g carboidratos) + (9 x g lipídios) (MERRILL; WATT, 1973).

### TEOR DE FERRO

O teor de ferro foi determinado, em triplicata, pelo método da orto-fenantrolina descrito na NBR 13934 da ABNT (1997), através da leitura em espectrofotômetro UV-Vis em absorvância de 510nm, utilizando uma curva padrão de ferro para calcular os resultados, expressos em mg de ferro/100g em base seca da amostra.

## DENSIDADE APARENTE E COMPACTADA

Na densidade aparente, as amostras foram pesadas em proveta graduada de 5 ml, sem compactação, para determinar a massa total ocupada neste volume. A densidade compactada foi determinada a partir da massa de amostra contida na proveta depois de 50 batidas consecutivas sobre a superfície da bancada a uma altura de 10 cm, para determinar o volume ocupado. Calculadas pela relação massa e volume em g/ml, de acordo com a metodologia de Achor et al. (2015), em triplicada. O índice de Carr e o fator de Hausner foram determinados pela relação entre os valores de densidade compactada e densidade aparente (JINAPONG; SUPHANTHARIKA; JAMNONG, 2008).

## DENSIDADE REAL E POROSIDADE

A densidade real das farinhas foram determinadas pelo método de deslocamento de líquido utilizado o óleo como fluido imersor como descrito por Pragati; Genitha e Ravish (2014) e calculada pela relação de massa do sólido em gramas e o volume gasto de óleo em milímetros subtraído do fator 10. A porosidade das amostras foram calculadas utilizando a relação densidade aparente e a densidade real, subtraindo de 1, conforme metodologia de Drakos et al. (2017).

## ATIVIDADE DE ÁGUA E POTENCIAL HIDROGENIÔNICO (pH)

A determinação da atividade de água foi realizada pelo medidor de água livre AQUALAB: 4TEV- EUA, a 25 °C e calibrado com solução 0% UR. O pH das amostras foram determinados de forma direta através do potenciômetro digital CIENLAB-MPA-210-BRASIL, a 25 °C, previamente calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0.

## HIGROSCOPICIDADE

A higroscopicidade foi determinada de acordo com o método proposto por Caparino et al. (2012). Pesou-se 1 g de amostra num recipiente hermético e colocou no dessecador com umidade relativa de 75% (com solução saturada de NaCl) a 25 °C. Após 7 dias de acondicionamento, a amostra foi pesada. O resultado foi

calculado pela razão entre massa de água absorvida e massa de amostra seca, e expresso em g/100g amostra seca.

## SOLUBILIDADE

A solubilidade foi determinada pela adição de 1 g de amostra em 100 mL de água destilada a 25 °C, de acordo com a metodologia proposta por Dacanal e Menegalli (2009). O teste consiste na determinação da porcentagem de material não solubilizado após 1 minuto de agitação, seguido de filtração em papel filtro, onde material retido foi secado em estufa a 105 °C por 24 h. A solubilidade foi determinada pela razão entre a massa de amostra remanescente no filtro, após a estufa, e a massa inicial analisada, e expresso em g/100g de amostra seca.

## ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÁGUA E ÍNDICE DE ABSORÇÃO DE ÓLEO

Para o índice de absorção de água e índice de absorção de óleo se pesou 1g de amostra para formar uma suspensão em 10 ml de água e de óleo, respectivamente, e estas foram submetidas à agitação, em agitador horizontal por 3 minutos, após 30 minutos de repouso foram centrifugados a 2500 rpm por 10 minutos; descartou-se o sobrenadante e pesou-se o sedimento úmido. Os índices foram obtidos através da razão entre o peso do sedimento úmido e o peso da matéria seca, expresso em g de H<sub>2</sub>O ou óleo absorvida(o) por g de amostra seca. (DRAKOS et al., 2017)

## COMPOSTOS ANTINUTRICIONAIS

### ÁCIDO TÂNICO

O ácido tânico foi determinado por curva padrão pelo método Folin-Denis segundo Rangana (1979), em triplicata. Preparou-se um extrato aquoso a 70°C com 5g da amostra. O teor de tanino foi medido utilizando uma solução de Folin-Denis e carbonato de sódio saturado, após 30 minutos, foi realizada a leitura da absorbância



760nm em espectrofotômetro UV/VIS. O resultado foi expresso em mg de ácido tônico por 100g em base seca da amostra.

### ÁCIDO FÍTICO

O teor de ácido fítico foi determinado por curva padrão ou pela metodologia de Chang & Xu (2009), em triplicata. O fitato foi extraído com HCl durante 16 horas de agitação à temperatura ambiente, em seguida a amostra foi centrifugada a 1000 rpm por 20 minutos, a 10°C. O conteúdo de fitato foi medido usando o reagente de Wade, que após 10 minutos de centrifugação a 5500 rpm a 10°C, fez-se a leitura da absorbância a 500 nm em espectrofotômetro UV/VIS e usou água como branco. O resultado foi expresso em mg de ácido fítico por 100g em base seca da amostra.

### ÁCIDO OXÁLICO

O ácido oxálico foi extraído quente com HCl, precipitado e quantificado por titulação de oxalato de cálcio com permanganato de potássio, conforme metodologia descrita por Moir (1953), em triplicata. O resultado foi expresso em mg de ácido oxálico por 100g em base seca da amostra.

### ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística foi realizada pelo programa ASSISTAT versão 7.7, os dados foram avaliados por meio da Análise de Variância - ANOVA, comparando as médias pelo teste de Tukey, sendo os resultados expressos com média e desvio-padrão, em tabela.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

## COMPOSIÇÃO PROXIMAL, TEOR DE FERRO E VALOR ENERGÉTICO TOTAL

A composição proximal e o valor energético total das farinhas do fruto e da casca do caule do jucos são apresentados na tabela 1, tendo sido observadas diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ) entre as amostras pela ANOVA e teste de Tukey.

Tabela 1 - Composição proximal e do valor energético total.

Composição Proximal	Carboidratos (g/100g)	Proteínas (g/100g)	Lípidios (g/100g)	Cinzas (g/100g)	Umidade (g/100g)	Valor Energético (kcal/100g)
Fruto	89,29	0,86 ± 0,12 <sup>b</sup>	2,83 ± 0,40 <sup>a</sup>	2,58 ± 0,00 <sup>b</sup>	4,44 ± 0,02 <sup>a</sup>	386,07
Casca do Caule	81,76	3,95 ± 0,17 <sup>a</sup>	2,06 ± 0,25 <sup>a</sup>	7,61 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,62 ± 0,23 <sup>a</sup>	411,33

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise na coluna.

Fonte: Elaboração dos autores.

O macronutriente encontrado em maior quantidade em ambas as partes foram os carboidratos. Do ponto de vista nutricional e tecnológico a presença de carboidratos em grande quantidade agrega valor ao vegetal, por serem a principal fonte energética do ser vivo e contribuir para diversas propriedades de textura de produtos alimentícios.

Dentre os carboidratos, os açúcares redutores da casca do caule apresentaram o maior valor, de 75,15 ± 0,00g glicose/100g de amostra, enquanto que o fruto foi de 41,28 ± 0,34g glicose/100g de amostra. Quanto aos açúcares não redutores estes valores variaram de 4,51 ± 0,00 g de sacarose/100g para a casca do caule a 43,61 ± 0,35 g de sacarose/100g no fruto do jucos. Este elevado valor do fruto se deve principalmente aos polissacarídeos hidrocolóides como as galactomananas, presente na semente do jucos que apresentam propriedades físicas como emulsificantes, estabilizantes, formam gel em soluções aquosas e filmes finos como reportado por Cunha et al. (2017).

O elevado teor de carboidratos do jucos deve-se às características ambientais da planta, visto ser uma espécie nativa do Brasil e está distribuída por toda a região tropical e subtropical do país, especialmente no Norte e Nordeste, fazendo com que a planta sofra com um alto nível de incidência dos raios solares e

radiação UV. Além disso, são de regiões de baixo índice pluviométrico, fazendo com que as plantas realizem altas taxas de fotossíntese, provocando um excesso de Carbonos e Nitrogênios em sua estrutura (FERREIRA; SOARES, 2015). Entretanto, o fruto e a casca do caule de jucos apresentaram baixo teor proteico, variando de 0,86 a 0,12 g/100g a 3,95 a 0,17g/100g.

Quanto ao teor lipídico da casca do caule e do fruto do jucos apresentaram diferenças estatísticas significativas ( $p < 0,05$ ), variando de 2,06 a 0,25 g/100g a 2,83 a 0,40, respectivamente, estes valores são considerados baixos quando comparado as plantas leguminosas.

O valor obtido de cinzas para a casca do caule foi de 7,61 a 0,00 g/100g, bastante superior ao encontrado no fruto do jucos 2,58 a 0,00g/100g, evidenciando assim a riqueza mineral do jucos visto que o teor de cinzas relaciona a quantidade de minerais presentes no alimento.

Dentre os minerais, o ferro foi investigado devido a legislação brasileira vigente, que define farinha enriquecida com ferro, quando apresentar em sua composição de 4 mg a 9 mg ferro/100g de farinha (BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2017). Ao analisar o fruto e da casca do caule do jucos observou-se que não houve diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre amostras, com valores de 2,20 a 0,07 mg ferro/100g para o fruto e de 2,30 a 0,16 mg ferro/ 100g para a casca do caule do jucos mostrando a necessidade de adicionar mais ferro na sua composição para classificá-las como farinhas enriquecidas em ferro.

Para a umidade, os valores apresentados foram baixos e inferiores a 5%, típico de produtos secos, devido ao processo de secagem da matéria-prima para obtenção das farinhas, bem com o armazenamento com umidade e temperatura controladas. O teor de umidade se enquadra no requisito exigido pela legislação brasileira RDC nº 263 de 22 de setembro de 2005 para farinha, a qual preconiza o valor máximo de 15% (BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2005).

O fruto e a casca do jucos são ricos em carboidratos, fornecendo um valor energético total de 386,07 kcal/100g e 411,33 kcal/100g, respectivamente, o que corresponde a aproximadamente 20% das necessidades calóricas de um adulto, com dieta de 2000 kcal (MUNHOZ et al., 2018).

## DENSIDADE, FATOR DE HAUSER, ÍNDICE DE CARR E POROSIDADE

A densidade é um parâmetro importante em termos de custo de transporte e armazenamento, onde materiais de baixa densidade necessitam de espaço maior para armazenamento, o que gera aumento de custo. Na tabela 2 se observou diferença estatística significativas ( $p < 0,05$ ) entre as amostras para todas as análises, exceto para a densidade aparente, o que era esperado pelas características das farinhas, onde valores semelhantes a este foi encontrado também por Pragati; Genitha e Ravish (2014) ao estudar a farinha da banana verde e madura produzida através de estufa de secagem.

Tabela 2 - Densidade aparente, compactada e real, Fator de Hauser, Índice de Carr e porosidade.

Amostras	Densidade Aparente (g/mL)	Densidade Compactada (g/ml)	Densidade Real (g/ml)	Fator de Hauser	Índice Carr / L <sup>3</sup> (g/100g)	Porosidade
Fruto	0,60 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,83 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,86 ± 0,01 <sup>a</sup>	1,38 ± 0,01 <sup>a</sup>	27,68 ± 0,33 <sup>a</sup>	0,30 ± 0,00 <sup>a</sup>
Casca do Caule	0,60 ± 0,00 <sup>a</sup>	0,76 ± 0,01 <sup>b</sup>	0,77 ± 0,01 <sup>b</sup>	1,27 ± 0,02 <sup>b</sup>	21,13 ± 0,47 <sup>b</sup>	0,22 ± 0,02 <sup>b</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise na coluna.

Fonte: Elaboração dos autores.

Os valores de densidade compactada e real são semelhantes na mesma amostra, onde para a farinha do fruto foi de 0,83 ± 0,00 e 0,86 ± 0,01 g/ml e para a farinha da casca do caule foi de 0,76 ± 0,01 e 0,77 ± 0,01, respectivamente, onde estes valores são influenciados pela especificidade das amostras.

O fator de Hausner e o índice percentual de compressibilidade de Carr são considerados medidas indiretas da propriedade de fluxo da farinha, onde o fator de Hausner é indicativo de atrito entre partículas, enquanto o índice de Carr mostra a aptidão do material em diminuir volume. O fator de Hauser para a farinha do fruto foi 1,38 ± 0,01, maior que a farinha da casca do caule de 1,27 ± 0,02, mostrando uma fluidez intermediária (J INAPONG; SUPHANTHARIKA; J AMNONG, 2008). No índice de compressibilidade de Carr a farinha do fruto foi 27,68 ± 0,33, maior que para a farinha da casca do caule de 21,13 ± 0,47, mostrando fluidez média com valores entre 16 % e 35% (ACHOR et al., 2015).

A porosidade encontrada na farinha do fruto foi 0,30 e 0,00 maior que a casca do caule, 0,22 e 0,02, e uma propriedade importante em diversos aspectos, onde o maior número de espaços vazios pode implicar na presença de oxigênio, provocando uma degradação mais rápida dos compostos oxidantes, mas também pode melhorar a absorção de água do material (DRAKOS et al., 2017).

### PROPRIEDADES DE HIDRATAÇÃO, ABSORÇÃO DE AÇÚCAR E PH

Para definir a finalidade das farinhas se analisou as propriedades de hidratação, absorção de açúcar e pH, as quais influenciam no controle de qualidade, tipo de embalagem e condições de armazenamento do produto. Na tabela 3, as análises de higroscopicidade, solubilidade e pH apresentaram diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ).

Tabela 3 - Propriedades de hidratação, absorção de açúcar e pH.

Amostras	Higroscopicidade (g/100g)	Solubilidade (g/100g)	Absorção de água (gH <sub>2</sub> O/g)	Atividade de água (a <sub>w</sub> 25°C)	Absorção de açúcar (gAçúcar/g)	pH (25°C)
Fruto	10,31 ± 0,18 <sup>a</sup>	54,04 ± 0,70 <sup>b</sup>	1,20 ± 0,21 <sup>a</sup>	0,26 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,83 ± 0,02 <sup>a</sup>	3,52 ± 0,03 <sup>b</sup>
Casca do Caule	5,56 ± 0,12 <sup>b</sup>	56,67 ± 0,28 <sup>a</sup>	1,06 ± 0,15 <sup>a</sup>	0,30 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,75 ± 0,02 <sup>a</sup>	4,64 ± 0,01 <sup>a</sup>

\* As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise na coluna.

Fonte: Elaboração dos autores.

As principais propriedades de hidratação são medidas por higroscopicidade, solubilidade em água, índice de absorção de água e atividade de água. Higroscopicidade trata da quantidade de água que é fixada espontaneamente na matriz, sendo influenciado pela densidade, porosidade e solubilidade, e é uma das propriedades mais importantes dos carboidratos (PRAGATI; GENITHA; RAVISH, 2014). A higroscopicidade da farinha do fruto foi de 10,31 ± 0,18 g/100g, apresentando um valor superior a farinha da casca do caule que foi de 5,56 ± 0,12 g/100g, influenciado possivelmente pelo alto teor de carboidratos da farinha do fruto.

A solubilidade da farinha do fruto apresentou um valor de 54,04 ± 0,70 g/100g, menor que na casca do caule que foi de 56,67 ± 0,28 g/100g, mostrando uma diminuição na dispersibilidade e propriedades de reconstituição, provavelmente devido ao baixo teor de substâncias solúveis em água como os minerais (REYNIERS et al., 2019).

O índice de absorção de água reflete sobre as características sensoriais dos alimentos, e indica a quantidade de água que os grânulos da farinha são capazes de absorver (FELKER et al., 2018), sendo relacionado com a disponibilidade de grupos hidrofílicos (-OH) em se ligarem às moléculas de água e a capacidade de formação de gel das moléculas de amido (REYNIERS et al., 2019). Os valores não apresentaram diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras, com valores baixos variando de 1,20 ± 0,21 gH<sub>2</sub>O/g para a farinha do fruto e de 1,06 ± 0,15 gH<sub>2</sub>O/g para farinha da casca do caule, podendo ser indicado para produtos que requerem baixa retenção de água e elevada crocância.

Quanto a atividade de água da farinha do fruto e da casca do caule do jucos os valores encontrados foram inferiores a 0,60, sendo consideradas estáveis ao desenvolvimento de microrganismos, porém susceptíveis a reações oxidativas quando conservados em temperatura ambiente, recomendando o armazenamento em embalagens impermeáveis ao oxigênio.

O índice de absorção de óleo trata da combinação de gordura com grupos não polares das proteínas, que é composta de partes hidrofílicas e hidrofóbicas, ou disponibilidade de grupos lipofílicos, em que o mecanismo de absorção do óleo se dá principalmente, devido ao aprisionamento físico do óleo pela atração capilar (DRAKOS et al., 2017). A capacidade de absorção de óleo da farinha variou de 0,75 ± 0,02 a 0,83 ± 0,02 g de óleo/g, sendo a absorção de óleo da farinha do fruto insignificativamente ( $p < 0,05$ ) maior do que a farinha da casca do caule (tabela 3). A baixa absorção de óleo está associada ao baixo teor de proteína das farinhas, desempenhando um papel importante no aumento da sensação e da retenção do sabor do produto (TAMSEN; SHEKARCHIZADEH; SOLTANIZADEH, 2018; WANI; SOGI; GILL, 2013).

Com relação ao potencial hidrogeniônico (pH), a farinha do fruto se mostrou muito ácida, com valor de 3,52 ± 0,03, enquanto que a farinha da casca do caule

apresentou um valor mais elevado de 4,64  $\pm$  0,01, a classificando como pouco ácido, podendo relacionar este valor ao alto teor de proteína quando comparado ao fruto.

## COMPOSTOS ANTINUTRICIONAIS

Os ácidos tânico, fênicos e oxalêicos s2o consideradas subst2ncias antinutricionais, que quando consumidos, reduzem o valor nutritivo dos alimentos. Estas subst2ncias qu2micas nos vegetais s2o consideradas mecanismos de defesa das plantas, atuando de maneira eficiente contra fungos e bact2rias, al2m de a2pes herbicidas (MUNHOZ et al., 2018). Devido ao poss2vel impacto no valor nutricional dos alimentos a legisla22o brasileira vigente recomenda a determina22o de compostos antinutricionais para o desenvolvimento de novo ingredientes (BRASIL - MINIST2RIO DA SA2UDE, 1999). Na tabela 4, os resultados de ácido tânico como de ácido fênico do para o fruto e da casca do caule do juc2 apresentaram diferen2a estat2stica significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras.

Tabela 4 - Compostos antinutricionais.

Amostras	Ácido Tânico (mg $\pm$ c. Tânico/100g)	Ácido Fênico (10 <sup>3</sup> mg $\pm$ c. Fênico/100g)	Ácido Oxalêico (mg $\pm$ c. Oxalêico/100g)
Fruto	88,91 $\pm$ 0,07 <sup>a</sup>	3,86 $\pm$ 0,22 <sup>a</sup>	0,00 $\pm$ 0,00 <sup>a</sup>
Casca do Caule	87,83 $\pm$ 0,15 <sup>b</sup>	1,80 $\pm$ 0,06 <sup>b</sup>	0,00 $\pm$ 0,00 <sup>a</sup>

\* As m2dias seguidas pela mesma letra n2o diferem estatisticamente entre si pelo o Teste de Tukey ao n2vel de 5% de probabilidade, onde a classifica22o do lado direito superior com letras min2sculas para an2lise na coluna. \*\* ND= N2o detectado.

Fonte: Elabora22o dos autores.

Na an2lise de ácido tânico a farinha do fruto apresentou o maior teor de taninos em torno de 88,91  $\pm$  0,07mg/100g, enquanto que o valor encontrado na casca do caule do juc2 que foi de 87,83  $\pm$  0,15mg/100g, onde essa diferen2a de concentra22o de taninos varia de acordo com os tecidos vegetais, como tamb2m em fun22o da idade, tamanho da planta, parte coletada, da 2poca e do local de coleta, como explicado por Munhoz et al. (2018) em sua pesquisa.

Assim como para o ácido tânico, o fruto apresentou um valor superior de ácido fênico ao encontrado na casca do caule do juc2 com valores de 3,86 $\pm$ 0,22

g/100g e 1,80±0,06 g/100g, respectivamente. Há presença do ácido fítico não representa apenas um aspecto negativo, visto que, além de atuar complexando minerais e proteínas, estudos comprovam sua ação como anticarcinogênico e antioxidante (MURTHY et al., 2019).

Com relação ao teor de ácido oxálico, não foi detectado a presença em ambas as partes estudadas do jucá indicando a ausência em sua composição, assim como também não foi encontrado na literatura dados relatando estes valores para estas partes do jucá possivelmente por serem comumente detectado em folhas como explica Ponka (2006).

## CONCLUSÃO

A presente pesquisa apresentou dados inéditos na literatura e de bastante relevância, onde a farinha do fruto e da casca do caule do jucá apresentaram valores expressivos de carboidratos. Os compostos antinutrientes, como ácidos tânico e fítico não desvalorizaram as farinhas desenvolvidas, uma vez que são potenciais agentes antioxidantes. As farinhas são indicadas para produtos que requerem baixa retenção de água e de gordura, para melhorar as características sensoriais de: crocância, aumentam a sensação e a retenção do sabor do produto.

## REFERÊNCIAS

ABNT. NBR 13934 - Determinação de Ferro - método colorimétrico de ortofenantrolina. Rio de Janeiro, RJ: 1997.

ACHOR, M. et al. Physicochemical Properties of Cassava Starch Retrograded in Alcohol. *Journal of Applied Pharmaceutical Science*, v. 5, n. 10, p. 126-131, 2015.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 920.39,C) Arlington: A.O.A.C., 1995.

BARROS, A. O. et al. Antioxidant and hepatoprotective activities of *Libidibia ferrea* bark and fruit extracts. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 6, n. 11, p. 1-6, 2014.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância



Sanitária. Resolução RDC Nº 16, de 30 de abril de 1999. Aprova o Regulamento Técnico de Procedimentos para Registro de Alimentos e ou Novos Ingredientes, constante do anexo desta Portaria. . 1999, p. 3-6.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC Nº 263, de 22 de setembro de 2005 Regulamento Técnico para Produtos de Cereais, Amidos, Farinhas e Farelo. . 2005, p. 6.

BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária RESOLUÇÃO RDC Nº 150, de 13 de Abril de 2017. Dispõe sobre o enriquecimento das farinhas de trigo e de milho com ferro e ácido fólico. . 2017, p. 1-4.

CAPARINO, O. A. et al. Effect of drying methods on the physical properties and microstructures of mango (Philippine Carabao\_var.) powder. *Journal of Food Engineering*, v. 111, n. 1, p. 135-148, 2012.

CHANG, S. K. C.; XU, B. Total phenolic, phenolic Acid, anthocyanin, flavan-3-ol, and flavonol profiles and antioxidant properties of pinto and black beans (*Phaseolus vulgaris* L.) as affected by thermal processing. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 57, n. 1, p. 4754-4764, 2009.

COSTA, L. M. DA; GUILHON-SIMPLICIO, F.; SOUZA, T. P. DE. *Libidibia ferrea* (Mart. Ex tul) L. P. Queiroz var. *Ferrea*: Pharmacological, phytochemical and botanical aspects. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 7, n. 4, p. 48-53, 2015.

CUNHA, A. P. et al. Polysaccharides from *Caesalpinia ferrea* seeds - Chemical characterization and anti-diabetic effects in Wistar rats. *Food Hydrocolloids*, v. 65, p. 68-76, 2017.

DACANAL, G. C.; MENEGALLI, F. C. Experimental study and optimization of the agglomeration of acerola powder in a conical fluid bed. *Powder Technology*, v. 188, n. 3, p. 187-194, 2009.

DIAS, A. M. A. et al. Wound dressings loaded with an anti-inflammatory juice (*Libidibia ferrea*) extract using supercritical carbon dioxide technology. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 74, p. 34-45, 2013.

DRAKOS, A. et al. Influence of jet milling and particle size on the composition, physicochemical and mechanical properties of barley and rye flours. *Food Chemistry*, v. 215, n. 1, p. 326-332, 2017.

FELKER, F. C. et al. Comparison of properties of raw pulse flours with those of jet-cooked, drum-dried flours. *LWT - Food Science and Technology*, v. 96, n. February, p. 648-656, 2018.

FERREIRA, M. R. A.; SOARES, L. A. L. *Libidibia ferrea* (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz: A review of the biological activities and phytochemical composition. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 9, n. 2, p. 140-150, 2015.

HASSAN, S. K. et al. Hypoglycemic and antioxidant activities of *Caesalpinia ferrea* Martius leaf extract in streptozotocin-induced diabetic rats. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, v. 5, n. 6, p. 462-471, 2015.

- JINAPONG, N.; SUPHANTHARIKA, M.; JAMNONG, P. Production of instant soymilk powders by ultrafiltration, spray drying and fluidized bed agglomeration. *Journal of Food Engineering*, v. 84, n. 1, p. 194-205, 2008.
- MERRIL, A. L.; WATT, B. K. Energy value of foods: basis and derivation. Washington: United States Department of Agriculture, 1973.
- MOIR, K. W. Determination of oxalic acid in plant Queensland. *Journal Agricultural Science*, v. 10, n. 1, p. 1-3, 1953.
- MUNHOZ, C. L. et al. Chemical composition and factors antinutritional of bocaiuva fruit. *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais*, v. 14, n. 1, p. 212-2224, 2018.
- MURTHY, H. N. et al. Evaluation of Chemical Composition and Antioxidant Activity of *Cordia myxa* Fruit Pulp. *Journal of Herbs, Spices and Medicinal Plants*, v. 1, p. 1-10, 2019.
- NASCIMENTO, P. et al. Antioxidant and antimicrobial properties of ethanolic extract of *Libidibia ferrea* pods. *Revista Fitos*, v. 9, n. 3, p. 207-216, 2015.
- PONKA, R. Composition of dishes consumed in Camerron. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 4, n. 1, p. 361-365, 2006.
- PRAGATI, S.; GENITHA, I.; RAVISH, K. Comparative Study of Ripe and Unripe Banana Flour during Storage. *Journal of Food Processing & Technology*, v. 5, n. 11, p. 1-6, 2014.
- RANGANA, S. Manual of analysis of fruit and vegetable products. New Delhi: Tata McGraw Hill Publishing Company, 1979.
- REYNIERS, S. et al. Impact of mineral ions on the release of starch and gel forming capacity of potato flakes in relation to water dynamics and oil uptake during the production of snacks made thereof. *Food Research International*, p. 1-46, 2019.
- TAMSEN, M.; SHEKARCHIZADEH, H.; SOLTANIZADEH, N. Evaluation of wheat flour substitution with amaranth flour on chicken nugget properties. *LWT - Food Science and Technology*, v. 91, n. 1, p. 580-587, 2018.
- THIYAJAI, P. et al. Promising industrial flour processing and household applications of parboiled germinated brown rice (Khao dok mali 105). *LWT - Food Science and Technology*, v. 73, n. 4, p. 406-411, 2016.
- WANI, I. A.; SOGI, D. S.; GILL, B. S. Physicochemical and functional properties of flours from three Black gram (*Phaseolus mungo* L.) cultivars. *LWT - Food Science and Technology*, v. 48, n. 4, p. 278-284, 2013.



## POTENCIAL ANTIOXIDANTE E ESTABILIDADE DO BIOADITIVO DE JUCÉ (Libidibia ferrea)

### RESUMO:

O jucé é uma planta comum no nordeste brasileiro, com poder terapêutico comprovado, muito utilizado na medicina natural. Objetivou-se investigar a eficácia antioxidante dos extratos aquosos e hidroalcoólicos do jucé como bioaditivo, através do monitoramento do teor de compostos fenólicos totais (TFT), atividade antioxidante por sequestrador de radical livre (DPPH) e por redutor de ferro (FRAP), e índice de peróxido do óleo de soja aditivado, durante 90 dias de armazenamento. Os extratos hidroalcoólicos do jucé apresentaram maior estabilidade oxidativa que os extratos aquosos, chegando aos 90 dias com elevados teores tanto para o extrato hidroalcoólico do fruto com TFT de 166,59 mgEAG/g, DPPH de 1,92 molTrolox/g; FRAP de 313,17 mmol Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g, como para o extrato hidroalcoólico da casca do caule com TFT de 179,55 mgEAG/g, DPPH 1,96 molTrolox/g e FRAP 329,30 mmol Fe<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/g. Ao aplicar os extratos hidroalcoólicos em óleo de soja através do delineamento estatístico, observou-se que a amostra de óleo aditivada com 0,85% de extrato de fruto e 0,85% de extrato casca do caule, tiveram um aumento insignificante do índice de peróxido em 90 dias de monitoramento, mostrando a eficácia dos extratos do jucé na proteção do óleo. Portanto, os extratos hidroalcoólicos de jucé podem ser utilizados como bioaditivo antioxidante em matrizes oleaginosas.

**PALAVRAS-CHAVE:** aditivo natural, antioxidante, compostos fenólicos, estabilidade oxidativa, extrato.

### INTRODUÇÃO

Os aditivos antioxidantes são substâncias adicionadas aos alimentos ou matriz oleaginosa para retardar ou prevenir deterioração causada por reações de oxidação, sendo na sua maioria derivados de substâncias químicas sintéticas (NG et al., 2019). No entanto, existe um grande interesse por parte da indústria em desenvolver aditivos a partir de fontes naturais para substituir os sintéticos, podendo

ser utilizados na sua forma de extrato de planta, óleo essencial ou metabólito secundário purificado, onde os compostos fenólicos, provenientes de fontes vegetais, vêm se destacando nas pesquisas recentes (AUBERT et al., 2018; CECILIA; VASCONCELOS; SOUZA, 2018).

Neste contexto, o jucá (*Libidibia ferrea*) surge como uma alternativa de bioaditivo, por ser uma planta rica em compostos secundários como fenólicos, saponinas, terpenóides e esteróides, com propriedades farmacológicas e terapêuticas testadas *in vitro* e *in vivo* (BARROS et al., 2014; FERREIRA; SOARES, 2015; NASCIMENTO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013). Sua eficácia antioxidante está correlacionada ao efeito sequestrador de radical livre pela doação de um átomo de hidrogênio ou elétron, e redutor do ferro (ARAÚJO et al., 2014; SILVA et al., 2011).

Para extração de compostos fenólicos, ditos bioativos naturais de plantas, é necessário que se utilize alguns métodos, seja através de equipamentos, como o supercrítico, ou através de solventes com diferentes polaridades, como os solventes orgânicos considerados GRAS, como água e etanol (BRAGA; VIEIRA; DE OLIVEIRA, 2018; BUBALO et al., 2018), no entanto, estudos sobre o tempo de armazenamento destes extratos não foram encontrados.

A avaliação da atividade antioxidante de extratos de matrizes vegetais por ensaios *in vitro* é uma prática bastante comum, visto a sua facilidade, rapidez e reprodutibilidade. No entanto, a combinação de métodos se faz necessário devido à complexidade dos extratos vegetais, polaridade de solventes extrativos e em função das diferenças nos mecanismos das reações que ocorrem entre o radical ou agente oxidante e os compostos antioxidantes, sendo divididos em categorias: aqueles que envolvem reações de transferência de elétrons e/ou de hidrogênio (CVETANOVIC et al., 2019).

O presente trabalho tem o objetivo de desenvolver um aditivo natural na forma de extrato proveniente do fruto e da casca do caule do jucá avaliando sua performance antioxidante através do teor de compostos fenólicos totais e seu potencial antioxidante pelos métodos de DPPH e FRAP, bem como aplicá-los em óleo de soja para avaliar a estabilidade oxidativa, durante 90 dias de monitoramento.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

#### MATERIAIS VEGETAIS

Os materiais vegetais utilizados para preparação dos extratos foram os frutos e as cascas dos caules do jucá (*Libidibia ferrea*), adquiridos nos centros comerciais da Paraíba, Brasil. O óleo de soja foi doado pela empresa Cargill Agrícola SA.

#### REAGENTES QUÍMICOS

Os reagentes químicos utilizados neste experimento foram de grau padrão analítico (PA), das marcas Merck, Sigma-Aldrich, Perkin-Elmer e NEON foram: reagente Folin-Ciocalteu, etanol, carbonato de sódio, DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil), acetato, TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil-1,3,5-triazina), cloreto férrico, sulfato ferroso, padrões de ácido gálico e de Trolox; e os reagentes de grau HPLC da marca SIGMA foram: ácido acético, acetonitrilo, metanol, padrões de ácidos fenólicos e de flavonoides.

### MÉTODOS

#### ELABORAÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS

As cascas dos caules e os frutos do jucá foram submetidos ao aquecimento a 40°C em estufa com circulação forçada de ar por 24h. Em seguida, trituradas em moinho de facas tipo Willey da SOLAB-SL31-Brasil, com rotação fixa de 1750 RPM e peneira de aço inox de 10 mesh (1,64-1,76mm Tyler) acoplada ao equipamento. Os compostos fenólicos foram extraídos utilizando 10 g de pó obtido da moagem dissolvido em 100mL de solvente (1:10, m/v), onde os solventes utilizados foram etanol e água, nas proporções de água 100% (v/v) e etanol/água 50% (v/v). O tempo de extração utilizado foi de 2 horas a 40°C sob agitação constante (ET-420

Incubator), em seguida a solução foi filtrada sob pressão, e o extrato resultante foi concentrado em rota-evaporador, em banho-maria por 10min (ALCANTARA et al., 2019). Os extratos concentrados foram armazenados ao abrigo da luz a 5°C, até a realização das análises.

## ESTABILIDADE OXIDATIVA DOS EXTRATOS

A estabilidade oxidativa dos extratos aquosos e hidroalcoólicos foi investigada quanto ao teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante pelos métodos de sequestro do radical livre DPPH e pelo método redutor de ferro FRAP (Ferric Reducing Antioxidant Power), nos pontos 0, 7, 15, 30, 45, 60 e 90 dias.

## TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS

O teor de compostos fenólicos totais dos extratos vegetais foi determinado pela metodologia de Rossi & Singleton (1965), através do método espectrofotométrico a 760nm, utilizando o reagente Folin-Ciocalteu, com a concentração inicial da amostra de 1mg/mL. Uma curva padrão de ácido gálico ( $y = 0,098x + 0,01$ ,  $R^2 = 0,9966$ ), nas concentrações de 1 a 20 mg/L, foi utilizada para calcular os resultados expressos em mg de EAG (equivalente de ácido gálico) por g do extrato.

## ATIVIDADE ANTIOXIDANTE: DPPH e FRAP

A atividade antioxidante foi determinada através da capacidade dos antioxidantes em sequestrar o radical livre estável DPPH (2,2- difenil-1-picril-hidrazil), seguindo metodologia desenvolvida por Brand-Williams; Cuvelier & Berset (1995), com modificações de Grisi et al. (2015), pelo método espectrofotométrico com leitura em 517nm, utilizando cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na concentração inicial de 1mg/mL. Uma curva padrão de Trolox ( $y = -0,0002x + 0,6183$ ,  $R^2 = 0,9914$ ), nas concentrações de 100 a 2000  $\mu\text{mol/L}$ , foi utilizada para calcular os resultados expressos em mol de Trolox por g de extrato. Enquanto que, por meio da redução do ferro (FRAP), utilizou-se a metodologia descrita por Rufino et al. (2006), através do método espectrofotométrico com leitura em 595nm,

utilizando cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico, na concentração inicial da amostra de 1mg/mL, utilizando o reagente FRAP contendo o TPTZ (2,4,6-tri(2-piridil-1,3,5-triazina). Uma curva padrão de sulfato ferroso ( $y = 0,0007x - 0,0215$ ,  $R^2 = 0,9993$ ), nas concentrações de 500 a 2000  $\mu\text{M}$ , foi utilizada para calcular os resultados expressos em mmol  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$  por g de extrato.

#### ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DOS EXTRATOS HIDROALCOÓLICOS

As análises físico-químicas, foram realizadas apenas nos extratos hidroalcoólicos, e conduzidas de acordo com os métodos da A.O.A.C (1995). Determinou-se umidade por secagem em estufa a 105  $^{\circ}\text{C}$  sem circulação forçada de ar com valores expressos em g/100g em base úmida; a leitura do pH foi realizada de forma direta, através de um potenciômetro digital  $\pm 0,05$   $^{\circ}\text{C}$ , previamente calibrado com soluções tampão de pH 7,0 e 4,0. A leitura da atividade de água foi realizada pelo medidor de água livre (AQUALAB: 4TEV, EUA),  $\pm 0,05$   $^{\circ}\text{C}$ , sendo calibrado com água destilada.

#### ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise nos extratos hidroalcoólicos foi realizada utilizando equipamento Espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) da marca SHIMADZU, modelo IR-Prestige-21 (Kyoto, Japão), utilizando o método de reflectância atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos conforme metodologia de Jaramillo et al. (2016) no modo de transmitância, na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 40 varreduras.

#### CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA (CLAE)

A análise de identificação e quantificação dos compostos fenólicos dos extratos hidroalcoólicos foi realizada pela metodologia descrita Alcântara et al. (2019). Utilizou-se equipamento CLAE da SHIMADZU (Kyoto, Japão), equipado com um injetor automático Rheodyne 7125i e um detector UV/VIS, com concentração inicial da amostra de 5mg/mL. Para a identificação dos compostos fenólicos, as amostras foram eluídas com um sistema de gradiente consistindo dos solventes de



Ácido acético a 2%, v/v, e acetonitrilo: metanol, 2: 1, v/v, usado como célula da fase móvel, com uma taxa de fluxo de 1 mL/min. A temperatura da coluna foi mantida a 25°C e o volume de injeção foi de 20 µL. Os picos dos compostos fenólicos foram monitorados a 280 nm e foram identificados por meio de comparação dos tempos de retenção com padrões de ácidos fenólicos e flavonoides. O software Lab Solutions da SHIMADZU foi usado para controlar o sistema CLAE-UV e fazer o processamento dos dados.

### ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE SOJA BIOADITIVADO

O óleo de soja foi aditivado com os extratos hidroalcoólicos do jucú através de delineamento estatístico de superfície de resposta (tabela 1), com um modelo de ordem (2<sup>2</sup>), com 4 pontos axiais ( $a = \sqrt{2}$ ) e 3 pontos centrais (totalizando 11 formulações), onde os extratos do fruto (% m/m; X<sub>1</sub>) e da casca do caule (% m/m; X<sub>2</sub>) do jucú foram escolhidos como variáveis independentes, com a concentração variando de 0 a 1 %. As amostras aditivadas foram mantidas em condições controladas a 30±2°C e 63±2%UR durante 90 dias.

Tabela 1. Valores codificados e reais (%) das variáveis independentes do delineamento estatístico.

Variáveis (%)	Valores Codificados e Reais das Variáveis Independentes				
	$-\sqrt{2}$	-1	0	1	$\sqrt{2}$
Extrato hidroalcoólico fruto do jucú	0,00	0,15	0,50	0,85	1,00
Extrato hidroalcoólico casca do caule do jucú	0,00	0,15	0,50	0,85	1,00

O índice de peróxido do óleo de soja, foi determinado pelo método Cd 8-53 da AOCS (1990) e os resultados foram expressos em meq/kg. As análises foram realizadas ao longo do armazenamento, nos pontos 0, 30, 45, 60 e 90 dias.

### ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises foram realizadas em triplicata. Os dados gerados foram tratados pela ANOVA, Gráfico Pareto e Teste de Tukey para avaliar a influência dos

aditivos naturais do juc® nos parâmetros analisados, ao nível de 95% de significância, através da equação do modelo gerada pelo delineamento estatístico de superfície de resposta, através dos programas ASSISTAT versão 7.7 e Statistic 7.0 (Stat Inc, Minneapolis, USA), sendo os resultados expressos com média e desvio-padrão, em tabelas e em gráficos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE

Na tabela 2 são apresentados os teores de compostos fenólicos totais, dos extratos aquoso e hidroalcoólico do fruto e da casca do caule juc® durante 90 dias de armazenamento. Observou-se diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ), na maioria dos pontos analisados. Comparando os diferentes extratos, observou-se que os extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do juc® foram mais estáveis, com uma perda de 25% dos compostos fenólicos do extrato do fruto e 20% para o extrato da casca do caule, em relação ao início do período de armazenamento. Para os extratos aquosos as perdas de compostos fenólicos foram maiores, aproximadamente 33% para o extrato do fruto e 35% para o extrato da casca do caule, durante o mesmo período de armazenamento.

Tabela 2 - Teor de Compostos Fenólico Totais (mgEAG/g) dos extratos de juc®

Tempo	Fruto		Casca do Caule	
	Aquoso	Hidroalcoólico	Aquoso	Hidroalcoólico
Dia 0	205,04 ± 0,00 <sup>aC</sup>	221,71 ± 0,10 <sup>aB</sup>	204,38 ± 0,96 <sup>aC</sup>	225,43 ± 0,21 <sup>aA</sup>
Dia 7	204,38 ± 0,31 <sup>aB</sup>	212,17 ± 0,41 <sup>ba</sup>	200,82 ± 1,20 <sup>bc</sup>	212,54 ± 0,10 <sup>ba</sup>
Dia 15	192,22 ± 0,93 <sup>bc</sup>	210,06 ± 0,51 <sup>ba</sup>	190,96 ± 0,00 <sup>cc</sup>	198,99 ± 1,54 <sup>cb</sup>
Dia 30	178,39 ± 0,00 <sup>cd</sup>	198,85 ± 1,34 <sup>ca</sup>	190,54 ± 1,32 <sup>cc</sup>	196,16 ± 0,82 <sup>db</sup>
Dia 45	176,86 ± 0,10 <sup>cd</sup>	192,44 ± 0,31 <sup>db</sup>	187,05 ± 1,68 <sup>dc</sup>	195,79 ± 0,72 <sup>da</sup>
Dia 60	143,44 ± 0,62 <sup>dd</sup>	172,42 ± 1,44 <sup>eb</sup>	166,67 ± 0,00 <sup>ec</sup>	190,48 ± 0,82 <sup>ea</sup>
Dia 90	137,10 ± 0,10 <sup>ec</sup>	166,59 ± 0,21 <sup>fb</sup>	131,84 ± 0,00 <sup>fd</sup>	179,55 ± 0,21 <sup>fa</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

Fonte: Elaboração dos autores.

N<sup>o</sup> foi encontrada na literatura nenhuma pesquisa relacionando a redução do teor de compostos fenólicos com o tempo de armazenamento sob refrigeração, para efeito comparativo de comportamento. No entanto, foram encontradas algumas pesquisas quantificando o teor de compostos fenólicos em diferentes solventes extrativos sem especificar o tempo de armazenamento, com valores diferentes aos encontrados. Esta diferença entre as pesquisas é justificada por Alcôntara et al. (2019) e Ferreira & Soares (2015) como sendo devido à complexidade de extração dos compostos vegetais, esta redução climática, região de cultivo, entre tantos outros fatores.

Na tabela 3 foi observado os resultados da análise da atividade antioxidante pelo método de captura de radical livre DPPH para os extratos de fruto e a casca do caule do jucá armazenados por 90 dias. A atividade antioxidante medida neste método, quando trabalhada com padrão Trolox viabiliza definir quão eficazes são os extratos em relação à vitamina E. O extrato aquoso da casca do caule apresentou perda significativamente maior da atividade antioxidante, de aproximadamente 54%, quando comparado os valores dos dias 0 e 90. Mostrando que os extratos hidroalcoólicos são mais estáveis nestas condições de tempo e temperatura.

Tabela 3 - Atividade antioxidante pelo método sequestrador de radical DPPH (molTrolox/g).

Tempo	Fruto		Casca do Caule	
	Aquoso	Hidroalcoólico	Aquoso	Hidroalcoólico
Dia 0	2,27 ± 0,01 <sup>aC</sup>	2,91 ± 0,01 <sup>aA</sup>	2,26 ± 0,05 <sup>aC</sup>	2,80 ± 0,07 <sup>aB</sup>
Dia 7	2,19 ± 0,00 <sup>bc</sup>	2,69 ± 0,00 <sup>bA</sup>	2,21 ± 0,02 <sup>aC</sup>	2,55 ± 0,03 <sup>bB</sup>
Dia 15	2,15 ± 0,01 <sup>bcB</sup>	2,65 ± 0,01 <sup>bA</sup>	2,10 ± 0,00 <sup>bcBC</sup>	2,07 ± 0,01 <sup>cC</sup>
Dia 30	2,08 ± 0,00 <sup>cdB</sup>	2,50 ± 0,01 <sup>cA</sup>	1,99 ± 0,00 <sup>cC</sup>	2,03 ± 0,01 <sup>cdBC</sup>
Dia 45	2,04 ± 0,00 <sup>deB</sup>	2,46 ± 0,01 <sup>cA</sup>	1,94 ± 0,01 <sup>cdC</sup>	2,00 ± 0,00 <sup>deBC</sup>
Dia 60	1,97 ± 0,01 <sup>eBC</sup>	2,26 ± 0,01 <sup>dA</sup>	1,91 ± 0,03 <sup>dC</sup>	1,97 ± 0,00 <sup>deB</sup>
Dia 90	1,63 ± 0,04 <sup>fB</sup>	1,92 ± 0,00 <sup>eA</sup>	1,04 ± 0,01 <sup>eC</sup>	1,96 ± 0,00 <sup>eA</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

Fonte: Elaboração dos autores.

Segundo Costa et al. (2013) comparar na literatura o potencial antioxidante pelo método de sequestrador de radical livre DPPH em diferentes extratos é praticamente impossível, por serem expressos de diversas formas e pelo motivo de

que não existe um sistema de extração padrão para isolar todos os antioxidantes naturais ou a classe específica desejada.

Na tabela 4 foi apresentado os resultados da análise da atividade antioxidante pelo método de redução do ferro FRAP para os extratos do fruto e a casca do caule do jucá armazenados por 90 dias. A análise de redução do ferro avalia o potencial antioxidante da amostra conforme a capacidade de reduzir o  $Fe^{3+}$  a  $Fe^{2+}$ , denotada pela produção do complexo com coloração azul intenso (RUFINO et al., 2006). Observou-se ao longo do armazenamento que os extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá apresentaram perda da atividade antioxidante significativamente menor, com valores de 36% para o extrato do fruto e 34% para o extrato da casca do caule, quando comparados aos extratos aquosos, nos dias 0 e 90.

Tabela 4 - Atividade antioxidante pelo método de redução do ferro FRAP (mmol  $Fe_2SO_4/g$ ).

Tempo	Fruto		Casca do Caule	
	Aquoso	Hidroalcoólico	Aquoso	Hidroalcoólico
Dia 0	468,40 ± 0,37 <sup>aC</sup>	489,86 ± 0,15 <sup>aB</sup>	462,45 ± 0,28 <sup>aD</sup>	498,27 ± 1,41 <sup>aA</sup>
Dia 7	447,24 ± 0,03 <sup>bC</sup>	479,55 ± 0,71 <sup>bA</sup>	419,90 ± 1,67 <sup>bD</sup>	467,00 ± 0,56 <sup>bB</sup>
Dia 15	429,30 ± 0,03 <sup>cC</sup>	446,99 ± 0,36 <sup>cB</sup>	368,72 ± 1,19 <sup>cD</sup>	460,44 ± 1,21 <sup>cA</sup>
Dia 30	417,10 ± 0,00 <sup>dB</sup>	399,07 ± 1,30 <sup>dC</sup>	323,73 ± 2,38 <sup>dD</sup>	434,99 ± 1,47 <sup>dA</sup>
Dia 45	388,50 ± 0,73 <sup>eB</sup>	379,31 ± 0,06 <sup>eC</sup>	310,84 ± 0,08 <sup>eD</sup>	414,64 ± 0,57 <sup>eA</sup>
Dia 60	326,49 ± 0,57 <sup>fB</sup>	327,82 ± 0,51 <sup>fB</sup>	300,05 ± 0,40 <sup>fC</sup>	399,10 ± 1,31 <sup>fA</sup>
Dia 90	291,25 ± 0,49 <sup>gC</sup>	313,17 ± 1,58 <sup>gB</sup>	200,90 ± 0,32 <sup>gD</sup>	329,30 ± 0,93 <sup>gA</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

Fonte: Elaboração dos autores.

Diante destes resultados, observou-se que o tipo de solvente, a parte da planta, o processo de extração e o tempo de armazenamento influenciaram na estabilidade dos extratos. Portanto, os extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá por apresentarem os melhores resultados quantitativos e maior estabilidade quanto à degradação dos compostos fenólicos totais e atividade antioxidante, durante o armazenamento de 90 dias. Foram selecionados para investigação de outros parâmetros físico-químicos, a fim utilizá-los como bioaditivo em óleo de soja.

## PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DOS EXTRATOS HIDROALCOÓLICOS

Na Tabela 5 são apresentados os resultados das análises de umidade, atividade de água e pH dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá para avaliar a estabilidade quanto ao desenvolvimento microbiano.

Tabela 5 - Umidade, atividade de água e pH dos extratos hidroalcoólicos do jucá

Análises	Umidade (%)	Atividade de água (25°C)	pH (25°C)
Fruto	90,79 ± 0,03 <sup>b</sup>	0,99 ± 0,00 <sup>a</sup>	3,86 ± 0,02 <sup>b</sup>
Casca do Caule	92,69 ± 0,01 <sup>a</sup>	0,99 ± 0,00 <sup>a</sup>	4,51 ± 0,05 <sup>a</sup>

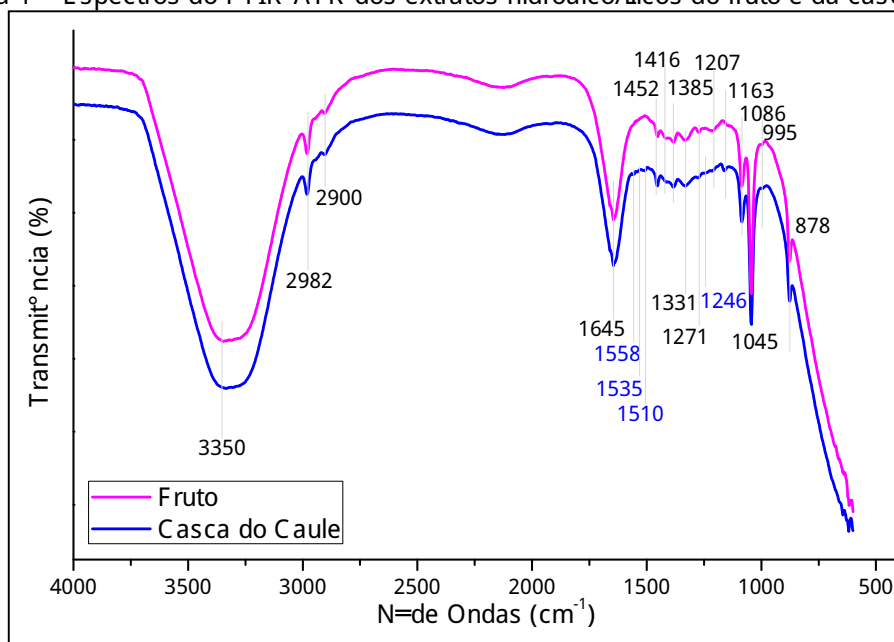
\* As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade, onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas.

Fonte: Elaboração dos autores.

A elevada umidade encontrada nos extratos hidroalcoólicos, acima de 90%, também foram observadas por Carvalho et al. (2011) ao analisar extratos aquosos de diferentes tipos de arroz, com valores acima de 92%, e por Costa et al. (2013) ao analisar extratos da casca do caule de Noni (*Morinda citrifolia* Linn), com valor de 86,49% de umidade. Com relação à atividade de água foram encontrados valores próximos a 1 para ambas as partes do jucá estudadas, mostrando que os extratos hidroalcoólicos não são considerados estáveis ao desenvolvimento de microrganismos, além de serem susceptíveis às alterações químicas, físicas ou enzimáticas, devido ao seu elevado valor (GAVA; SILVA; GAVA, 2008). No entanto, a ação antimicrobiana de compostos bioativos extraídos do jucá tem sido confirmada por Costa, Guilhon-Simplicio & Souza (2015), Kobayashi et al. (2015), Marreiro et al. (2014), Nascimento et al. (2015), e Paiva et al. (2015) ao estudarem diferentes partes da planta do jucá com solventes extrativos de polaridades diferentes. O potencial hidrogeniônico (pH) do extrato hidroalcoólico do fruto do jucá mostrou-se muito ácido, enquanto que o extrato da casca do caule do jucá é pouco ácido.

Na figura 1, foram representados os espectros da análise de FTIR-ATR dos extratos hidroalcoólicos da casca do caule e do fruto do jucá com comportamento muito semelhante entre as bandas largas e fortes, e as identificações dos compostos funcionais foram feitas com base nos escritos de Pavia et al. (2015).

Figura 1 - Espectros do FTIR-ATR dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do jucá



Fonte: Elaboração dos autores.

Os espectros de infravermelho dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá apresentaram uma similaridade na maioria das bandas. Foi observada uma banda larga e forte na região de  $3350\text{ cm}^{-1}$  devido ao estiramento vibracional do grupo  $\text{-OH}$  de álcool, fenol ou água, sendo uma característica dos solventes extrativos e das amostras. Os compostos fenólicos possuem uma ou mais hidroxilas ligadas ao benzeno, sendo a estrutura do fenol a base para todos os compostos fenólicos. As bandas  $2982$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$  de menor intensidade correspondente ao estiramento C-H da carbonila esterificada com a áscar e ao grupo aldeído, respectivamente (CUNHA et al., 2017). A banda forte na região de  $1645\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento C=O de compostos ácidos, como apresentado na análise de pH das amostras (DIAS et al., 2013).

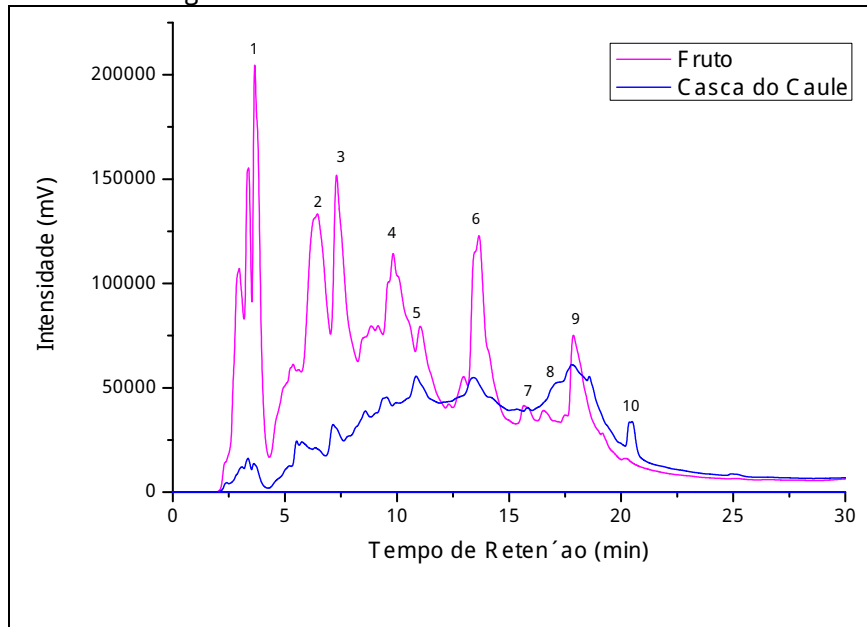
As bandas  $1558$ ,  $1535$  e  $1510\text{ cm}^{-1}$  de baixa intensidade apresentaram-se apenas no extrato hidroalcoólico do fruto, correspondendo ao dobramento N-H das amidas primárias e secundárias, onde isto se deve a análise do fruto integral, contendo a vagem e a semente, rica nestes compostos (PAVIA et al., 2015).

As bandas vibracionais  $1452$ ,  $1416$  e  $1385\text{ cm}^{-1}$  de dobramento  $\text{CH}_3$  foram observadas simultaneamente em ambos os extratos analisados com baixa intensidade, onde as mesmas foram observadas também por Dias et al. (2013) ao analisar extrato do fruto do jucá. A banda vibracional na região de  $1331\text{ cm}^{-1}$  do

grupo C-N das aminas também foi observada nas amostras. As bandas observadas de 1271 a 1045  $\text{cm}^{-1}$ , são estiramentos vibracionais do grupo C-O dos carbocíclicos, a banda 1163  $\text{cm}^{-1}$  de grupo C-O do anel piranosídico das amostras, as bandas em 995 e 878  $\text{cm}^{-1}$ , relacionadas a ligações anôméricas dos grupos D-manopiranoses e D-galactopiranoses, respectivamente, adequadas ao ciclo piranosídico como identificadas por Cunha et al. (2017).

A análise de FTIR, apenas, não foi suficiente para identificar os compostos fenólicos, mostrando a necessidade de uma análise cromatográfica (CLAE), onde foram identificados 17 compostos fenólicos no extrato hidroalcoólico do fruto do jucá sendo 11 ácidos e 6 flavonoides, e no extrato hidroalcoólico da casca do caule do jucá foram encontrados 9 ácidos e 7 flavonoides. Os picos foram positivamente evidenciados e confirmados com base no tempo de retenção correspondente aos padrões de referência existentes. Na figura 2 foram representados os picos de maior expressão.

Figura 2 - Cromatogramas dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do jucá



\*Onde: 1 - Ácido Gálico; 2 - Ácido 3,4 dihidroxibenzoico; 3 - Catequina; 4 - Vanilina; 5 - Ácido Siringico; 6 - Ácido p-Cumarico; 7 - Rutina; 8 - Ácido Elágico; 9 - Miricetina; 10 - Quercetina.

Fonte: Elaboração dos autores.

Cada composto fenólico foi quantificado a partir de uma curva de calibração, onde para o extrato hidroalcoólico do fruto se identificou os compostos fenólicos na seguinte ordem de concentração: Catequina > Miricetina > Ácido Siringico > Ácido Vanílico > Rutina > Ácido  $\beta$ -Cumarico > Ácido Salicílico > Ácido Felúrico > Quercetina > Ácido Cafeico > Ácido 3,4 Dihroxibenzoico > Ácido Gálico > Ácido 4 Hidroxibenzoico > Ácido Elágico > Crisina > Kampferol > Ácido Trans-Cinâmico; e no extrato da casca do caule: Miricetina > Catequina > Ácido Elágico > Ácido Vanílico > Ácido Cafeico > Ácido 3,4 Dihroxibenzoico > Quercetina > Ácido  $\beta$ -Cumarico > Ácido Siringico > Rutina > Crisina > Ácido Gálico > Kampferol > Ácido Trans-Cinâmico > Ácido 4 Hidroxibenzoico > Vanilina.

Os extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucú se mostraram excelentes fontes naturais de biocompostos e também apresentaram propriedades biológicas benéficas confirmadas na literatura. Os principais responsáveis pela ação antioxidante dos vegetais, são os compostos fenólicos, devido ao seu poder de doar hidrogênio ou elétrons e a presença dos radicais intermediários estáveis, que agem impedindo a oxidação dos alimentos, principalmente, os ricos em ácidos graxos insaturados, como os óleos, gorduras, manteigas, entre outros (HASSAN et al., 2015; MARREIRO et al., 2014; OLIVEIRA et al., 2013; SOARES et al., 2013).

## ÍNDICE DE PERÓXIDO DO ÓLEO DE SOJA BIOADITIVADO

As 11 formulações de óleo de soja bioaditivado com extratos hidroalcoólicos do jucú foram analisadas quanto ao índice de peróxido ao longo de 90 dias e os resultados estão apresentados na tabela 6. Observou-se diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as formulações e o controle, e também com o tempo de armazenamento. Todos os óleos bioaditivados apresentaram um menor aumento no índice de peróxido quando comparados ao controle (óleo sem o bioaditivo), indicando a eficácia dos extratos como aditivos antioxidantes.



Tabela 6 - Índice peróxido presentes no óleo de soja, em meq/kg.

Formulações (%Fruto - %Casca)	30 dias	45 dias	60 dias	90 dias
C1 (0,00%-0,00%)	5,00 ± 1,41 <sup>aD</sup>	13,50 ± 1,05 <sup>aC</sup>	18,65 ± 0,57 <sup>aB</sup>	27,30 ± 0,63 <sup>aA</sup>
F1 (0,15%-0,15%)	4,80 ± 0,57 <sup>aD</sup>	9,06 ± 0,90 <sup>bC</sup>	11,53 ± 0,56 <sup>bB</sup>	14,88 ± 0,30 <sup>cA</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	2,00 ± 0,00 <sup>bC</sup>	7,57 ± 0,91 <sup>bC</sup>	8,72 ± 1,12 <sup>cAB</sup>	9,89 ± 0,57 <sup>eA</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	1,60 ± 0,00 <sup>bC</sup>	3,24 ± 0,41 <sup>eBC</sup>	3,77 ± 0,26 <sup>eB</sup>	8,91 ± 0,23 <sup>eA</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	1,40 ± 0,28 <sup>cC</sup>	3,86 ± 0,08 <sup>deB</sup>	5,57 ± 0,01 <sup>deAB</sup>	6,25 ± 0,74 <sup>fA</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	2,20 ± 0,28 <sup>bCD</sup>	11,45 ± 1,13 <sup>aC</sup>	17,11 ± 0,54 <sup>aB</sup>	19,30 ± 0,61 <sup>bA</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	3,80 ± 0,28 <sup>abB</sup>	4,25 ± 0,04 <sup>deB</sup>	5,38 ± 0,29 <sup>deB</sup>	9,64 ± 1,63 <sup>eA</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	3,00 ± 0,28 <sup>abC</sup>	5,33 ± 0,53 <sup>cdeB</sup>	6,76 ± 0,51 <sup>cdB</sup>	13,98 ± 0,27 <sup>cdA</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	2,80 ± 0,57 <sup>abC</sup>	4,65 ± 0,53 <sup>deB</sup>	5,93 ± 1,18 <sup>deB</sup>	9,12 ± 1,62 <sup>eA</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	3,40 ± 0,28 <sup>abC</sup>	5,66 ± 0,20 <sup>cdB</sup>	6,93 ± 0,30 <sup>cdB</sup>	12,63 ± 0,60 <sup>dA</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	3,20 ± 0,00 <sup>abC</sup>	6,04 ± 0,21 <sup>cdB</sup>	7,16 ± 0,01 <sup>cdB</sup>	13,61 ± 0,29 <sup>cdA</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	3,80 ± 0,85 <sup>abC</sup>	5,77 ± 0,07 <sup>cdB</sup>	7,35 ± 0,24 <sup>cdB</sup>	13,08 ± 0,29 <sup>cdA</sup>

As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

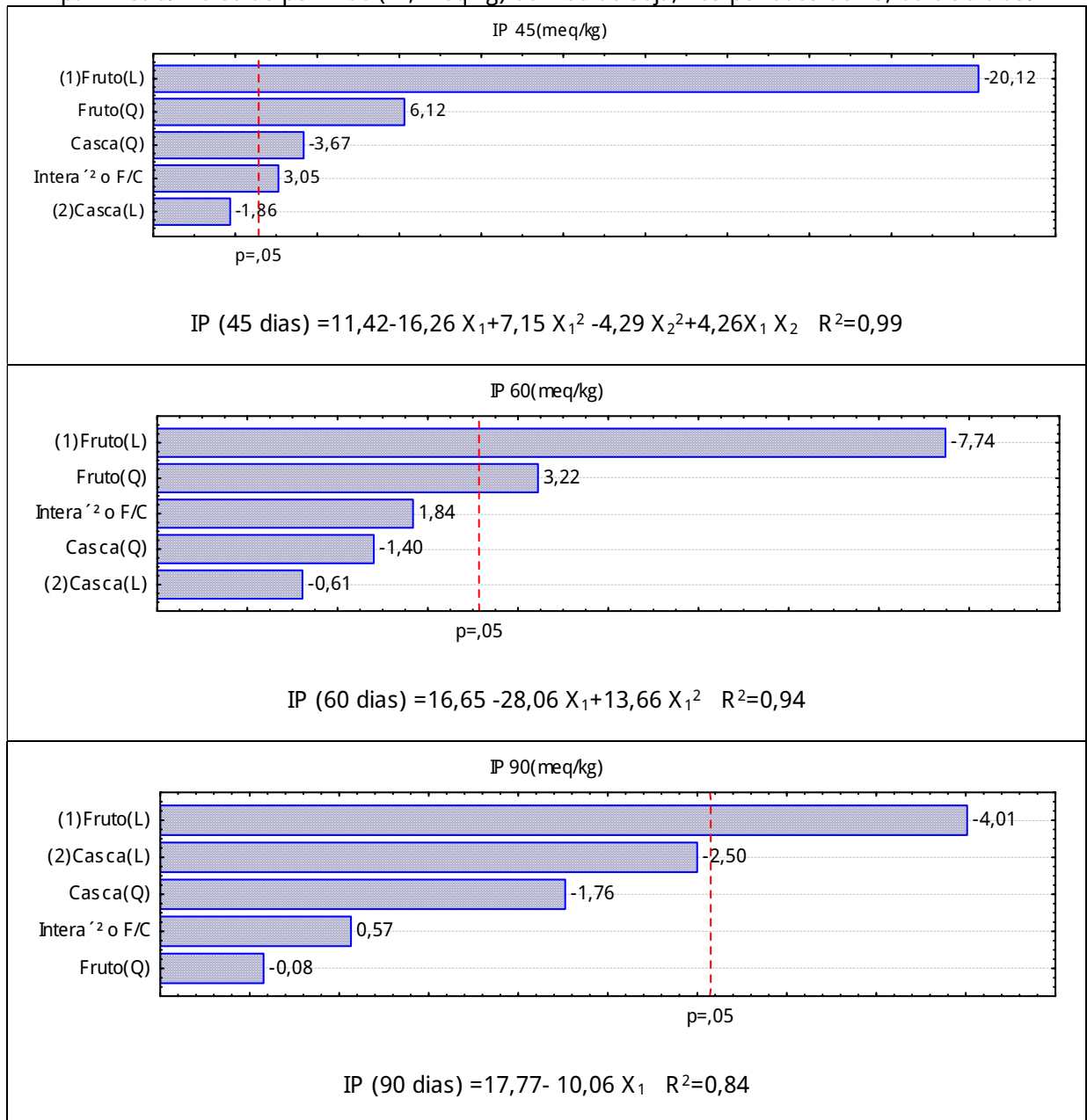
Fonte: Elaboração dos autores.

Nos primeiros 60 dias de armazenamento, o aumento do índice de peróxido foi pouco significativo observando a mesma formulação. No entanto, com 90 dias de armazenamento apenas formulações F2 (0,15%-0,85%), F3 (0,85%-0,15%), F4 (0,85%-0,85%), F6 (1,00%-0,50%) e F8 (0,50%-1,00%) ficaram dentro do limite estabelecido pela legislação brasileira vigentes que é menor que 10 meq/kg (BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2005), tendo a formulação com 0,85% de ambos bioativos (F4), a melhor combinação, conservando óleo com maior eficácia antioxidante. Estes aumentos dos índices de peróxido podem ter ocorrido devido à aplicação direta dos aditivos naturais ao óleo de soja, onde foi perceptível a falta de homogeneidade das amostras devido à polaridade dos extratos fazendo com que os mesmos não ficassem totalmente miscíveis no óleo de soja.

A ANOVA e os gráficos de Pareto (figura 3), da análise de índice de peróxido do óleo de soja bioativado, indicaram que após 45 dias de armazenamento, tanto o extrato do fruto quanto a casca do caule do jucú tiveram efeito significativo ( $p < 0,05$ ) na proteção do óleo e que atuaram como antioxidantes eficazes, retardando as reações de oxidação. Porém, nos períodos de 60 e 90 dias, apenas o extrato do fruto teve efeito significativo. As equações polinomiais de segunda ordem (figura 3), representam a equação do modelo para os resultados obtidos das análises de índice de peróxido do óleo de soja bioativado (IP, meq/kg), nos períodos de 45, 60 e 90

dias de armazenamento, como função do extrato do fruto do jucá® (% , X1) e do extrato da casca do caule do jucá® (% , X2) adicionados como antioxidantes, com o coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) para cada período.

Figura 3 - Gráfico Pareto e Equações polinomiais com os coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) para o parâmetro: Índice de peróxido (IP, meq/kg) do óleo de soja, nos períodos de 45, 60 e 90 dias.



Fonte: Elaboração dos autores.

## CONCLUSÕES

Esta pesquisa mostrou que é possível extrair compostos bioativos do fruto e da casca do caule do jucá em que a mistura de solventes, como água e etanol com

diferentes polaridades, é mais eficiente na extração de compostos fenólicos com atividade antioxidante e mais estável para armazenamento sob refrigeração, em cujos extratos foram identificados 17 compostos fenólicos. Com a aplicação dos extratos na matriz oleaginosa, pode-se perceber que, tanto os extratos do fruto quanto os extratos da casca do caule do jucú foram eficientes como antioxidantes. A amostra bioaditivada, com 0,85% de extrato hidroalcoólico do fruto e 0,85% de extrato hidroalcoólico da casca do caule do jucú obtiveram uma maior eficácia na proteção ao óleo de soja. Portanto, os extratos estudados podem ser utilizados como aditivo natural, com função antioxidante, para estabilizar matriz oleaginosas.

## REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, M. A. et al. Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds. *Food Chemistry*, v. 275, p. 489-496, 2019.
- AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY, A. AOCS Cd 8-53 - Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society. Champaign, USA, AOCS, 1990.
- AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists (method 920.39,C) Arlington: A.O.A.C., 1995.
- ARAÚJO, A. A. DE et al. Quantification of polyphenols and evaluation of antimicrobial, analgesic and anti-inflammatory activities of aqueous and acetone-water extracts of *Libidibia ferrea*, *Parapiptadenia rigida* and *Psidium guajava*. *Journal of Ethnopharmacology*, v. 156, p. 88-96, 2014.
- AUBERT, C. et al. Chemical composition, bioactive compounds, and volatiles of six table grape varieties (*Vitis vinifera* L.). *Food Chemistry*, v. 240, n. 1, p. 524-533, 2018.
- BARROS, A. O. et al. Antioxidant and hepatoprotective activities of *Libidibia ferrea* bark and fruit extracts. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 6, n. 11, p. 1-6, 2014.
- BRAGA, M. C.; VIEIRA, E. C. S.; DE OLIVEIRA, T. . *Curcuma longa* L. Leaves: Characterization (bioactive and antinutritional compounds) for use in Human Food in Brazil. *Food Chemistry*, v. 265, n. 1, p. 308-315, 2018.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- BRASIL - MINISTÉRIO DA SAÚDE. ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC N° 270, de 22 de Setembro de 2005. Regulamento Técnico para Óleos Vegetais, Gorduras Vegetais e Creme Vegetal. . 2005, p. 373.

- BUBALO, M. C. et al. New perspective in extraction of plant biologically active compounds by green solvents. *Food and Bioproducts Processing*, v. 119, n. 1, p. 52-73, 2018.
- CARVALHO, W. T. DE et al. Características Físico-Químicas de Extratos de Arroz Integral, Quirera De Arroz E Soja. *Pesquisa Agropecuária Tropical*, v. 41, n. 3, p. 422-429, 2011.
- CAVALHEIRO, M. G. et al. Atividades biológicas e enzimáticas do extrato aquoso de *Caesalpinia ferrea* Mart., Leguminosae. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 19, n. 2B, p. 586-591, 2009.
- CECLIA, M.; VASCONCELOS, E.; SOUZA, V. R. DE. Fruits from the Brazilian Cerrado Region: physico-chemical characterization, bioactive compounds, antioxidant activities and sensory evaluation. *Food Chemistry*, v. 245, n. 1, p. 305-311, 2018.
- COSTA, A. B. et al. Atividade antioxidante da polpa, casca e sementes do Noni (*Morinda citrifolia* Linn). *Rev. Bras. Frutic*, v. 35, n. 2, p. 345-354, 2013.
- COSTA, L. M. DA; GUILHON-SIMPLICIO, F.; SOUZA, T. P. DE. *Libidibia ferrea* (Mart. Ex Tul) L. P. Queiroz var. *Ferrea*: Pharmacological, phytochemical and botanical aspects. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 7, n. 4, p. 48-53, 2015.
- CUNHA, A. P. et al. Polysaccharides from *Caesalpinia ferrea* seeds - Chemical characterization and anti-diabetic effects in Wistar rats. *Food Hydrocolloids*, v. 65, p. 68-76, 2017.
- CVETANOVIĆ, A. et al. The influence of the extraction temperature on polyphenolic profiles and bioactivity of chamomile (*Matricaria chamomilla* L.) subcritical water extracts. *Food Chemistry*, v. 271, n. 1, p. 328-337, 2019.
- DIAS, A. M. A. et al. Wound dressings loaded with an anti-inflammatory juice (*Libidibia ferrea*) extract using supercritical carbon dioxide technology. *Journal of Supercritical Fluids*, v. 74, p. 34-45, 2013.
- FERREIRA, M. R. A.; SOARES, L. A. L. *Libidibia ferrea* (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz: A review of the biological activities and phytochemical composition. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 9, n. 2, p. 140-150, 2015.
- GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; GAVA, J. R. F. *Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações*. (Nobel, Ed.) São Paulo, SP, 2008.
- GRISI, C. V. B. et al. Avaliação do Rendimento de Extração e Atividade Antioxidante do Barbatimão (*Stryphnodendron barbatimam* Mart.), Juice (*Caesalpinia ferrea* Mart. Ex Tul.), Hibisco (*Hibiscus Sabdariffa*) E Urtiga Branca (*Lamium album* L.). *IENAG*, p. 7, 2015.
- HASSAN, S. K. et al. Hypoglycemic and antioxidant activities of *Caesalpinia ferrea* Martius leaf extract in streptozotocin-induced diabetic rats. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, v. 5, n. 6, p. 462-471, 2015.
- JARAMILLO, C. M. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate

extract on cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, v. 151, p. 150-159, 2016.

KOBAYASHI, Y. T. DA S. et al. Avaliação fitoquímica e potencial cicatrizante do extrato etanólico dos frutos de Jucá (Libidibia ferrea) em ratos Wistar. *Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci.*, v. 52, n. 1, p. 34-40, 2015.

MARINHO, J. D. E. S. Desenvolvimento de formas farmacêuticas sólidas contendo alto teor de produto seco por aspersão de frutos de Libidibia ferrea MART. Manual, AM: Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade Federal do Amazonas, 2016.

MARREIRO, R. DE O. et al. Avaliação da citotoxicidade de um enxaguatório bucal contendo extrato de Libidibia ferrea. *Brazilian Research in Pediatric Dentistry and Integrated Clinic*, v. 14, n. 3, p. 34-42, 2014.

NASCIMENTO, P. et al. Antioxidant and antimicrobial properties of ethanolic extract of Libidibia ferrea pods. *Revista Fitos*, v. 9, n. 3, p. 207-216, 2015.

NG, K. R. et al. Antimicrobial and antioxidant activities of phenolic metabolites from flavonoid-producing yeast: potential as natural food preservatives. *Food Chemistry*, v. 270, n. 1, p. 123-129, 2019.

OLIVEIRA, G. P. et al. Atividade antimicrobiana in vitro de extratos da casca do caule e da vagem de Libidibia ferrea L. frente a microrganismos da cavidade bucal. *Revista Fitos*, v. 8, n. 2, p. 73-160, 2013.

PAIVA, W. DE S. et al. Atividade antibacteriana da casca do jucá (Libidibia ferrea (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz), frente a Staphylococcus spp. isolados do leite de cabras com mastite. *Archives of Veterinary Science*, v. 20, n. 2, p. 141-146, 2015.

PAVIA, D. L. et al. *Introduction to Spectroscopy*, v. 5, p. 15-102, 2015.

ROSSI, J. A. J.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, p. 144-158, 1965.

RUFINO, M. DO S. M. et al. Metodologia Científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pelo método de redução do ferro (FRAP). *Comunicado Técnico Embrapa*, v. 125, p. 1-4, 2006.

SILVA, L. C. N. DA et al. Comparative analysis of the antioxidant and DNA protection capacities of Anadenanthera colubrina, Libidibia ferrea and Pityrocarpa moniliformis fruits. *Food and Chemical Toxicology*, v. 49, n. 9, p. 2222-2228, 2011.

SOARES, J. A. et al. Avaliação da atividade cicatrizante da Caesalpinia ferrea ex. TUL. var ferrea e da Aloe vera (L.) Burm. f. em lesões cutâneas totais em ratos. *Biologia e Saúde*, v. 11, n. 3, p. 33-42, 2013.



## AVALIAÇÃO DE FILMES DE POLISSACARÍDEOS ADICIONADOS DE EXTRATOS DE *Libidibia ferrea* E SUA CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA BIOATIVIDADE ANTIOXIDANTE.

### RESUMO:

Os filmes ativos foram preparados pela técnica de casting, utilizando polissacarídeos, plastificantes e extratos de *juc*® (*Libidibia ferrea*) como aditivo antioxidante. Os filmes foram avaliados quanto as propriedades físicas, químicas e mecânicas, bem como a cinética de degradação da atividade antioxidante dos extratos de *juc*® incorporados. Os resultados mostraram que a incorporação dos aditivos naturais ao filme de polissacarídeos, diminuíram a permeabilidade ao vapor de água e o percentual de alongamento, no entanto, aumentaram a resistência à tração, produzindo filmes resistentes, pouco flexíveis e com baixa permeabilidade. Com relação à tonalidade, os filmes se mostraram semelhantes ao vidro âmbar usado como controle, uma característica interessante para aplicação em produtos lipídicos que necessitam de proteção à luz. Quanto à estrutura química dos filmes, os aditivos não influenciaram a matriz polimérica de polissacarídeos, devido à baixa massa molar dos compostos fenólicos dos extratos de *juc*® em relação ao amido de mandioca. Os filmes apresentaram uma boa estabilidade durante os 180 dias de armazenamento, com um alto teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Logo, os filmes bioaditivados podem ser utilizados como revestimento, material de parede ou embalagem ativa antioxidante para indústria de alimentos e cosmética, que requeiram proteção às reações oxidativas durante o armazenamento.

**PALAVRAS-CHAVE:** atividade antioxidante, compostos fenólicos, material ativo, sustentabilidade.

### INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais plásticos tem recebido destaque nas últimas décadas devido aos graves problemas ambientais gerados pelos materiais convencionais, produzidos a partir de polímeros de fontes não-renováveis derivados

do petróleo, que não sofrem decomposição por ação microbiana e levam centenas de anos para se decompor na natureza. Se o aumento de resíduos plásticos convencionais se mantiver neste ritmo muito acelerado, os sistemas entrarão em colapso, onde a situação dos lixões e a poluição dos oceanos ficarão incontroláveis (FENG et al., 2018; MENDES et al., 2016; SUN et al., 2017).

A substituição completa ou parcial destes materiais derivados do petróleo por polímeros biodegradáveis a partir de fontes renováveis, como polissacarídeos (amido, quitosana, goma, pectina, alginato, carragenana) e as proteínas de origem animal ou vegetal, surge como alternativa para reduzir estes impactos ambientais, uma vez que rapidamente se degradam na natureza, além de atender aos anseios de um novo mercado consumidor mais consciente das questões ambientais (MORENO et al., 2017; MUKURUBIRA; MELLEM; AMONSOU, 2017; YEPES et al., 2018).

O processo de desenvolvimento de materiais derivados de polissacarídeos tem sido bastante desafiador devido aos parâmetros físicos e mecânicos, de baixa resistência à tração e ao alongamento, quando comparado aos materiais convencionais (MORENO et al., 2017). Além, do impacto estrutural da incorporação de aditivos sintéticos ou naturais ao filme, outro desafio é o mecanismo de migração deste aditivo ao produto em contato e a conservação dos aditivos incorporados a matriz polimérica durante o processo de produção dos filmes (PERAZZO et al., 2014).

A indústria de embalagem alimentícia e cosmética vem mostrando forte tendência em substituir os aditivos sintéticos, devido ao efeito negativo à saúde humana, por aditivos naturais provenientes de fontes vegetais (JARAMILLO et al., 2015; NOGUEIRA et al., 2019). O jucá (Lebiodibia florrea) pode ser fonte alternativa de aditivo natural, por ser abundante em compostos como fenólicos, saponinas, terpenóides, taninos e esteróides, com estudos que comprovam sua riqueza nestas substâncias fitoquímicas antioxidantes e antimicrobiana (BARROS et al., 2014; FERREIRA; SOARES, 2015; NASCIMENTO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013).

Neste contexto, objetivou-se estudar as propriedades físicas, químicas e mecânicas dos filmes de polissacarídeos bioaditivados com extratos de jucá produzido por casting, a fim de avaliar os impactos dos bioaditivos nas propriedades



físico-químicas e mecânicas, bem como, a cinética de degradação dos compostos fenólicos e a respectiva influência na atividade antioxidante.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

Os materiais utilizados na preparação dos filmes foram: frutos e cascas dos caules do jucá (*Libidibia ferrea*), maracujá (para extração da pectina), amido de mandioca, sacarose e açúcar invertido, adquiridos nos centros comerciais da Paraíba, Brasil. Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau padrão analítico (PA), das marcas Merck, Sigma-Aldrich, Perkin-Elmer e NEON, tais como: reagente Folin-Ciocalteu, etanol, carbonato de sódio, DPPH (2,2- difenil-1-picril-hidrazil) e padrão de ácido gálico.

### MÉTODOS

#### PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### ELABORAÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS

As cascas dos caules e os frutos do jucá foram submetidos à secagem a 40°C em estufa com circulação forçada de ar por 24h. Em seguida, trituradas em moinho de facas tipo Willey da SOLAB-SL31-Brasil, com rotação fixa de 1750 RPM e peneira de aço inox de 10 mesh (1,64-1,76mm Tyler) acoplada ao equipamento. Os compostos fenólicos foram extraídos utilizando 10 g de pó obtido da moagem dissolvido em 100mL de solvente (1:10, m/v), onde os solventes utilizados foram etanol/água (50/50%, v/v). O tempo de extração utilizado foi de 2 horas a 40°C sob agitação constante (ET-420 Incubator), em seguida a solução foi filtrada sob pressão, e o extrato resultante foi concentrado em rota- evaporador, em banho-maria por 10min (ALCMNTARA et al., 2019). Os extratos concentrados foram armazenados ao abrigo da luz a 5°C, até a realização das análises.

## PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados por casting, conforme metodologia de Souza, Silva & Druzian (2012) e com modificações sugeridas por Melo; Aouada & Moura (2017). Os filmes foram produzidos a partir de uma solução filmogênica aquosa, com amido de mandioca (4%, m/m), pectina natural extraída do maracujá (1%, m/m), sacarose (0,7%, m/m) e açúcar invertido (1,4%, m/m) como plastificantes, em que foram adicionados aditivos naturais na forma de extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá (0 - 1%, m/m). As formulações foram determinadas por delineamento estatístico de superfície de resposta, com um modelo de ordem (2<sup>2</sup>), com 4 pontos axiais ( $\alpha=1,41$ ) e 3 pontos centrais, totalizado 11 formulações. A solução aquosa foi aquecida em micro-ondas até a temperatura de gelificação do amido de 70-75°C e colocada em repouso por 4h. Então, a solução filmogênica foi pesada em placas de petri de poliestireno de 150x15mm e desidratadas em estufa de circulação de ar a 40-42°C de 18 a 24h. Os filmes obtidos foram armazenados, para acondicionamento a 75%UR e 25°C, durante 7 dias antes de serem caracterizados. Utilizou-se dois controles positivos: (C1) sem a adição dos aditivos naturais ao filme polimérico e (C2) vidro âmbar para comparar a tonalidade.

## CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.

### PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS

A determinação da espessura dos filmes foi realizada com base na norma ASTM D-8136-17 (ASTM, 2017), por meio de um paquímetro digital de inox com resolução de 0,01mm, sendo resultante da média de 4 medições em posições aleatórias. Os teores de sólidos totais foram determinados conforme AOAC (1995), por meio gravimétrico em estufa sem circulação de ar a 105°C. A atividade de água foi realizada pelo medidor de água livre (AQUALAB, USA), utilizando corpos de prova em formato quadrado com dimensão de 4 cm<sup>2</sup>. A leitura do pH das soluções filmogênicas foi realizada de forma direta através do potenciômetro digital CIENLAB - MPA-210, a 25°C, previamente calibrado com soluções tampão.

## PROPRIEDADES MECÂNICAS

A resistência à tração (RT) e a porcentagem de alongamento (PA) foram medidos usando um instrumento de ensaios estáticos da (SHIMADZU, Japão), operando conforme as especificações da ASTM D882-12 (ASTM, 2012), utilizando os corpos de provas no formato de tiras de 80 x 15 mm, com posição inicial de 50mm e a velocidade de separação das garras de 12,5 mm/min, onde dez medidas foram feitas para cada amostra e os resultados expressos em PA como % e RT como MPa, bem como em percentual de perda das propriedades em relação ao controle (C1), para  $\Delta RT$  e  $\Delta PA$ .

## PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (PVA)

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes foi realizada pelo método gravimétrico de acordo com ASTM E96/E96M-16 (ASTM, 2016), com adaptações. Utilizou-se uma câpsula circular de vidro de 3 cm de diâmetro, com sílica seca no seu interior e os filmes na superfície, estas câpsulas foram acondicionadas em dessecadores com umidade relativa de 75% a 25°C (com solução saturada de NaCl). As amostras foram sucessivamente pesadas até que o peso inicial da sílica aumentasse em 4%, em quadruplicata e utiliza-se um corpo de prova adicional sem sílica como controle, que permitiu ser descontada ou acrescida a variação de peso do material. O resultado foi expresso em  $gH_2O \cdot mm/m^2 \cdot h \cdot mmHg$ , bem como em percentual de perda da propriedade de permeabilidade em relação ao controle (C1), para  $\Delta PVA$ .

## ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise foi realizada no espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (SHIMADZU, Japão), utilizando o método de reflectância atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos no modo de transmitância, na faixa de 4000 a 600  $cm^{-1}$ , com resolução de 4  $cm^{-1}$  e 40 varreduras, de acordo com ASTM D5477-11 (ASTM, 2011), com adaptações propostas por Feng et al. (2018).

## COLORIMETRIA

A análise foi realizada no colorímetro da GRETAG MACBETH - COLOR-EYE 2180, utilizando o sistema CIE LAB Ttan D65, ângulo de leitura de 10° e com área de visão de uma polegada quadrada, de acordo com ASTM E308-17 (ASTM, 2017b) e adaptações propostas por Jaramillo et al. (2015). A leitura de cor segue o sistema, onde L\* (é) a luminosidade, a\* varia do verde (-) ao vermelho (+) e b\* varia do azul (-) ao amarelo (+). Os biofilmes foram aplicados na superfície de uma placa branca padrão (L = 94,39; a = -0,81; b = 1,41). A diferença total da cor ( $\Delta E$ ) foi calculada pela equação 1, entre as amostras contendo os aditivos naturais e a placa padrão contendo o filme sem aditivos naturais (C1).

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (\text{Equação 1})$$

## CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA BIOATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS FILMES.

Para avaliar a cinética de degradação dos antioxidantes naturais incorporados nos filmes, submeteu-os a condições de oxidação acelerada a 63%UR e 30°C, durante 180 dias de armazenamento, para analisar o teor de fenólicos totais e o percentual de inibição do radical livre estável DPPH nos pontos 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 180 dias.

## TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TFT)

O teor de compostos fenólicos totais dos filmes foi determinado pela metodologia de Rossi & Singleton (1965), com adaptações sugerida por Kadam et al. (2018), através do método espectrofotométrico a 760 nm e utilizando o reagente Folin-Ciocalteu. As amostras foram preparadas conforme metodologia de Veiga-Santos et al. (2018) e uma curva padrão de ácido gálico nas concentrações de 1 a 20 mg/L, nas mesmas condições da amostra, para calcular os resultados expressos em grama equivalente em ácido gálico por grama de amostra (gEAG/g).

### SEQUESTRO DO RADICAL LIVRE DPPH (2,2- difenil-1-picril-hidrazil)

A atividade antioxidante do filme foi determinada pela metodologia de Brand-Williams; Cuvelier & Berset (1995), com adaptações de Vargas et al. (2017), pelo método espectrofotométrico a 517nm e utilizando cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As amostras foram preparadas conforme metodologia de Veiga-Santos et al. (2018) e a solução DPPH em etanol foi usada como branco. Os resultados foram calculados como percentual de inibição de oxidação do radical livre DPPH em relação ao branco (%).

### ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados gerados foram tratados pela ANOVA, Gráfico Pareto e Teste de Tukey para avaliar a influência dos aditivos naturais do juc® nos parâmetros analisados, ao nível de 95% de significância. Além, das equações do modelo geradas pelo delineamento estatístico de superfície de resposta, através dos programas ASSISTAT versão 7.7 e Statistic 7.0 (Stat Inc, Minneapolis, USA), sendo os resultados expressos com média e desvio-padrão, em tabelas e em gráficos.

### RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As onze formulações de filmes e o controle (C1) foram investigados quanto à sua espessura, teor de sólidos, atividade de água e pH, onde todos apresentaram diferença estatística significativa entre as amostras ( $p < 0,05$ ), na tabela 1.

Tabela 1 - Caracterização físico-química dos filmes.

Formulações (%Fruto - % Casca)	Espessura (10 <sup>-2</sup> mm)	Sólidos (g/100g)	Aw (25°C)	pH (25°C)
Média Geral ± Desvio	7,75 ± 0,006	86,61 ± 0,292	0,66 ± 0,023	4,09 ± 0,216
C1 (0,00%-0,00%)	7,72 ± 0,001 <sup>bc</sup>	86,63 ± 0,160 <sup>c</sup>	0,62 ± 0,010 <sup>e</sup>	4,89 ± 0,006 <sup>a</sup>
F1 (0,15%-0,15%)	8,50 ± 0,002 <sup>a</sup>	86,64 ± 0,081 <sup>c</sup>	0,64 ± 0,004 <sup>de</sup>	4,15 ± 0,025 <sup>c</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	7,11 ± 0,003 <sup>cd</sup>	87,28 ± 0,098 <sup>ab</sup>	0,63 ± 0,020 <sup>de</sup>	4,22 ± 0,025 <sup>c</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	7,67 ± 0,003 <sup>c</sup>	85,65 ± 0,139 <sup>d</sup>	0,65 ± 0,001 <sup>de</sup>	3,85 ± 0,025 <sup>f</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	7,61 ± 0,003 <sup>c</sup>	86,23 ± 0,161 <sup>c</sup>	0,65 ± 0,003 <sup>cd</sup>	3,86 ± 0,035 <sup>f</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	6,78 ± 0,002 <sup>d</sup>	87,32 ± 0,444 <sup>a</sup>	0,64 ± 0,007 <sup>de</sup>	4,39 ± 0,056 <sup>b</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	8,44 ± 0,002 <sup>ab</sup>	86,71 ± 0,166 <sup>c</sup>	0,70 ± 0,005 <sup>a</sup>	3,92 ± 0,015 <sup>ef</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	8,94 ± 0,003 <sup>a</sup>	86,37 ± 0,076 <sup>c</sup>	0,70 ± 0,006 <sup>a</sup>	3,96 ± 0,021 <sup>de</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	8,67 ± 0,002 <sup>a</sup>	86,48 ± 0,272 <sup>c</sup>	0,68 ± 0,022 <sup>abc</sup>	4,02 ± 0,015 <sup>d</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	7,17 ± 0,002 <sup>cd</sup>	86,58 ± 0,064 <sup>c</sup>	0,66 ± 0,005 <sup>bcd</sup>	3,94 ± 0,010 <sup>e</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	7,17 ± 0,005 <sup>cd</sup>	86,69 ± 0,105 <sup>c</sup>	0,68 ± 0,006 <sup>abc</sup>	3,93 ± 0,025 <sup>ef</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	7,20 ± 0,000 <sup>cd</sup>	86,76 ± 0,109 <sup>bc</sup>	0,69 ± 0,003 <sup>ab</sup>	3,94 ± 0,006 <sup>de</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo Teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas.

Fonte: Elaboração dos autores.

As espessuras dos filmes variaram de 0,0678 ± 0,002mm na F5 (0,00%-0,50%) a 0,0894mm na F7 (0,50%-0,00%), com uma média geral de 0,0775 ± 0,006mm. Segundo Sobral (1999), os filmes produzidos por casting, onde ocorre a secagem por evaporação de solvente, o controle da espessura se torna mais difícil quando trabalha com solução filmogênica viscosa. É o caso das soluções filmogênicas de polissacarídeos e aditivos naturais de jucá devido à dificuldade de espalhar esse material nas placas de secagem, podendo apresentar uma pequena variação na espessura, mesmo as formulações tendo sido preparadas com valores de sólidos totais constante.

As espessuras das formulações onde existe interação dos aditivos naturais são semelhantes ao controle C1, mostrando que os aditivos adicionados não influenciaram nas espessuras dos filmes, com exceção das formulações F1 (0,15%-0,15%), F6 (1,00%-0,50%) e F8 (0,50%-1,00%). Enquanto, que F7 (0,50%-0,00%), contendo apenas extrato do fruto do jucá apresentou a maior espessura, podendo atribuir este aumento da espessura à natureza hidrofóbica das fibras presentes nos frutos adicionadas à solução filmogênica de amido de mandioca que pode provocar

processos de sorção com a água e alterar a espessura dos filmes no período de acondicionamento (FARIAS et al., 2012).

Os teores de sólidos totais dos filmes variaram de 85,65 $\pm$ 0,139g/100g na F3(0,85%-0,15%) a 87,32 $\pm$ 0,444g/100g na F5(0,00%-0,50%), apesar dos filmes terem sido formulados com valores iguais de sólidos, isto pode ser justificado por alguma falha no processo de homogeneização da solução filmogênica durante o processo de gelificação. Possivelmente, ocorreu um pouco de sedimentação no período de aquecimento por micro-ondas, pois a solução filmogênica foi misturada num processo descontínuo, com o auxílio de um bastão de vidro, para que não ocorresse a formação de bolhas. Este elevado teor de sólidos também foi reportado por Jaramillo et al. (2015), e atribuíram às interações covalentes e de hidrogênio entre a rede de polissacarídeos e os compostos de polifenóis que limitaram a disponibilidade dos grupos de hidrogênio para formar a ligação hidrofóbica com a água, levando posteriormente a uma diminuição da afinidade dos filmes com a água.

A atividade de água dos filmes variaram de 0,63 $\pm$ 0,020 na F2 (0,15%-0,85%) a 0,70 $\pm$ 0,005 nas formulações F6 (1,00%-0,50%) e F7 (0,50%-0,00%), com média geral de 0,66  $\pm$  0,023, sendo propícias ao desenvolvimento de leveduras osmofílicas (GAVA; SILVA; GAVA, 2008), onde valores semelhantes a estes foram reportados por Dantas et al. (2015). Enquanto que, a determinação do pH das soluções filmogênicas apresentaram uma variação de 3,85 $\pm$ 0,025 na F3 (0,85%-0,15%) a 4,89 $\pm$ 0,006 na C1 (0,00%-0,00%), com uma média geral de 4,09 $\pm$ 0,216, mostrando o caráter ácido dos filmes, devido a incorporação dos extratos do fruto e da casca do caule do jucos aos filmes, auxiliando no combate ao desenvolvimento microbiano.

Parâmetros como espessura e teor de sólidos podem influenciar nos resultados de barreira ao vapor d'água e nas propriedades mecânicas, assim como os compostos fenólicos dos aditivos naturais incorporados, e a água que pode agir como um plastificante reduzindo sua resistência à tração, mas aumentando seu alongamento e resistência ao rasgo (NOGUEIRA et al., 2019).

Na tabela 2 observou-se diferença significativa ( $p < 0,05$ ) para os parâmetros de permeabilidade ao vapor d'água e das propriedades mecânicas: força de tração e porcentagem de alongamento. A análise do comportamento dos aditivos naturais incorporados na matriz filmogênica de polissacarídeos, foi realizada através da

compara<sup>2</sup>o das formula<sup>2</sup>es (F1-F11) com o controle (C1), atrav<sup>2</sup>is dos valores percentuais de  $\nabla$ PVA,  $\nabla$ RT e  $\nabla$ PA.

Tabela 2 - Propriedades mec<sup>o</sup>nicas: PA - porcentagem de alongamento (%); RT- resist<sup>2</sup>ncia<sup>2</sup> tra<sup>2</sup>o (MPa); PVA - permeabilidade ao vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-5}\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmHg}$ ).

Formula <sup>2</sup> es (%Fruto - % Casca)	PVA ( $10^{-5}\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmHg}$ )	$\nabla$ PVA (%)	RT (Mpa)	$\nabla$ RT (%)	PA (%)	$\nabla$ PA (%)
C1 (0,00%-0,00%)	7,36 $\dot{\text{e}}$ 0,33 <sup>c</sup>	-	3,60 $\dot{\text{e}}$ 0,13 <sup>e</sup>	-	55,30 $\dot{\text{e}}$ 1,98 <sup>c</sup>	-
F1 (0,15%-0,15%)	8,85 $\dot{\text{e}}$ 0,36 <sup>b</sup>	20,20	6,48 $\dot{\text{e}}$ 0,11 <sup>ab</sup>	79,83	55,92 $\dot{\text{e}}$ 3,60 <sup>c</sup>	1,12
F2 (0,15%-0,85%)	4,68 $\dot{\text{e}}$ 0,30 <sup>g</sup>	-36,48	6,22 $\dot{\text{e}}$ 0,23 <sup>bc</sup>	72,48	36,04 $\dot{\text{e}}$ 0,36 <sup>de</sup>	-34,83
F3 (0,85%-0,15%)	4,75 $\dot{\text{e}}$ 0,33 <sup>g</sup>	-35,56	3,48 $\dot{\text{e}}$ 0,08 <sup>e</sup>	-3,52	73,59 $\dot{\text{e}}$ 3,80 <sup>a</sup>	33,07
F4 (0,85%-0,85%)	6,30 $\dot{\text{e}}$ 0,32 <sup>d</sup>	-14,46	5,59 $\dot{\text{e}}$ 0,03 <sup>c</sup>	55,16	36,26 $\dot{\text{e}}$ 0,14 <sup>de</sup>	-34,43
F5 (0,00%-0,50%)	4,77 $\dot{\text{e}}$ 0,29 <sup>g</sup>	-35,24	7,11 $\dot{\text{e}}$ 0,25 <sup>a</sup>	97,25	41,12 $\dot{\text{e}}$ 2,27 <sup>d</sup>	-25,64
F6 (1,00%-0,50%)	6,25 $\dot{\text{e}}$ 0,36 <sup>de</sup>	-15,15	4,83 $\dot{\text{e}}$ 0,13 <sup>d</sup>	34,04	54,46 $\dot{\text{e}}$ 2,47 <sup>c</sup>	-1,51
F7 (0,50%-0,00%)	11,54 $\dot{\text{e}}$ 0,38 <sup>a</sup>	56,68	4,10 $\dot{\text{e}}$ 0,07 <sup>e</sup>	13,68	64,53 $\dot{\text{e}}$ 1,72 <sup>b</sup>	16,70
F8 (0,50%-1,00%)	7,95 $\dot{\text{e}}$ 0,37 <sup>c</sup>	7,97	6,60 $\dot{\text{e}}$ 0,34 <sup>ab</sup>	83,12	20,63 $\dot{\text{e}}$ 0,73 <sup>f</sup>	-62,70
F9 (0,50%-0,50%)	5,36 $\dot{\text{e}}$ 0,31 <sup>g</sup>	-27,27	4,78 $\dot{\text{e}}$ 0,10 <sup>d</sup>	32,49	33,85 $\dot{\text{e}}$ 1,37 <sup>e</sup>	-38,79
F10 (0,50%-0,50%)	5,51 $\dot{\text{e}}$ 0,00 <sup>ef</sup>	-25,19	4,80 $\dot{\text{e}}$ 0,15 <sup>d</sup>	33,21	34,19 $\dot{\text{e}}$ 1,86 <sup>e</sup>	-38,17
F11 (0,50%-0,50%)	5,51 $\dot{\text{e}}$ 0,00 <sup>ef</sup>	-25,19	4,85 $\dot{\text{e}}$ 0,49 <sup>d</sup>	34,61	34,23 $\dot{\text{e}}$ 0,61 <sup>e</sup>	-38,10

\*As m<sup>2</sup>edias seguidas pela mesma letra n<sup>o</sup>o diferem estatisticamente entre si pelo o Teste de Tukey ao n<sup>o</sup>vel de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classifica<sup>2</sup>o do lado direito superior com letras min<sup>2</sup>sculas para an<sup>2</sup>lise nas colunas.

Fonte: Elabora<sup>2</sup>o dos autores.

O PVA variou de  $4,68 \cdot 10^{-5}$   $\dot{\text{e}}$  0,00 na F2 (0,15%-0,85%) a  $11,54 \cdot 10^{-5}$   $\dot{\text{e}}$  0,00 na F7 (0,50%-0,00%) em  $\text{gH}_2\text{O}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{h}\cdot\text{mmHg}$ , mostrando que F7 contendo apenas o extrato do fruto do juc<sup>o</sup> aumentou a PVA em 56,68% em rela<sup>2</sup>o ao controle de C1, apesar da maior espessura. No entanto, na maioria das formula<sup>2</sup>es ocorreu uma diminui<sup>2</sup>o na PVA acima de 15%, mostrando que os aditivos naturais atuaram como impermeabilizante. No gr<sup>o</sup>fico Pareto (figura 1), o extrato da casca do caule do juc<sup>o</sup> foi quem mais contribuiu para a queda da PVA, que pode ser atribu<sup>o</sup>da ao elevado teor de carboidratos da casca do caule do juc<sup>o</sup> podendo ter causado altera<sup>2</sup>es na estrutura dos filmes e tendendo a diminuir os espa<sup>2</sup>os livres na matriz polim<sup>2</sup>rica dificultando a passagem do vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  atrav<sup>2</sup>is da superf<sup>2</sup>cie do filme, como justificado por Souza; Silva & Druzian (2012).



A redução da PVA é um resultado importante em termos de aplicação dos filmes como revestimento ou embalagem ativa, uma vez que esta barreira pode controlar melhor a transferência de vapor de água entre o produto e o meio ambiente, e melhorar a transferência do aditivo natural com o produto embalado (NOGUEIRA et al., 2019; VARGAS et al., 2017). Jaramillo et al. (2015), ao analisar a incorporação do extrato aquoso da erva mate em matriz de amido de mandioca observou que quanto maior a concentração do extrato menor a PVA.

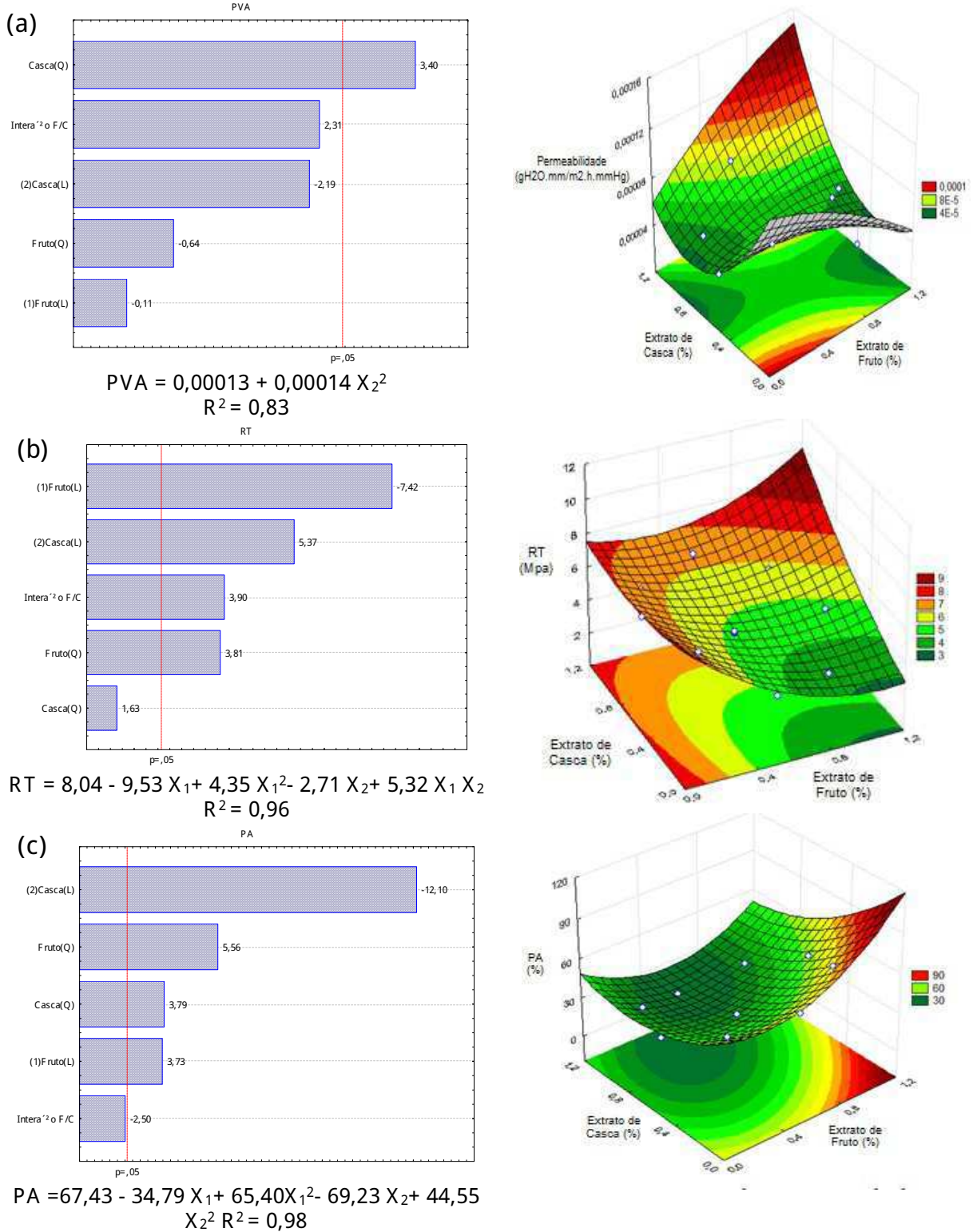
Na análise de RT, observou-se valores variando de 3,48 ± 0,08 MPa na F3 (0,85%-0,15%) a 7,11 ± 0,25 MPa na F5 (0,00%-0,50%), mostrando que o extrato de casca do caule do jucá adicionado na formulação F5 aumentou em até 97,25% a RT em relação ao controle C1, enquanto que a interação com maior concentração do extrato do fruto do jucá diminuiu a RT em 3,52% em relação ao controle. O gráfico Pareto da RT (figura 1), mostrou que os extratos do fruto e da casca do caule do jucá individualmente, bem como a interação deles, contribuíram para o resultado. Farias et al. (2012) ao incorporar extrato aquoso de acerola em filme de amido obtiveram valores variando de 0,775 a 3,972 MPa, mostrando um aumento da RT, o qual foi atribuído ao elevado teor de polissacarídeos presente na estrutura do filme.

O percentual de alongamento variou de 20,63 ± 0,73% na F8 (0,50%-1,00%) a 73,59 ± 3,80 na F3 (0,85%-0,15%), no entanto, na maioria das formulações ocorreu uma diminuição do PA quando comparadas ao controle, chegando -62,70% na F8 (0,50%-1,00%), tornando-o mais rígido.

Os aditivos naturais adicionados às formulações não atuaram como plastificantes, pois diminuíram a flexibilidade do material, isto é explicado pela alta disputa por pontes de hidrogênio nas cadeias dos polímeros, consequentemente, interferindo no espaço molecular (NOGUEIRA et al., 2019), devido aos compostos antioxidantes dos bioaditivos do jucá ricos em compostos sequestradores de radicais livres, bem como de grupos de hidrogênio (BARROS et al., 2014; COSTA; GUILHON-SIMPLICIO; SOUZA, 2015; FERREIRA; SOARES, 2015).

No gráfico Pareto (figura 1), apenas a interação dos extratos do fruto e da casca do caule do jucá contribuiu para o resultado. Comportamento semelhante foi observado por Dantas et al. (2015), onde ocorreu um aumento da resistência à tração, deixando o material mais rígido e, consequentemente, reduzindo sua capacidade de deformação.

Figura 1 - Gráficos Pareto, superfícies de resposta e equações polinomiais ( $R^2$ ) para os parâmetros de PVA (a) e as propriedades mecânicas: RT (b) e PA (c).



Fonte: Elaborado dos autores.

A cor (tonalidade) dos filmes é outro parâmetro importante na aplicação como revestimento ou embalagens, uma vez que interferem diretamente na aceitação do consumidor e auxilia na proteção de produtos fotossensíveis. Jaramillo et al. (2015) e Vargas et al. (2017) em suas pesquisas, perceberam que o brilho dos filmes está relacionado com a morfologia da superfície alcançada durante a secagem utilizando a técnica de casting, e em geral, quanto mais lisa a superfície das placas, maior o brilho.

Ao analisar a cor dos filmes, observou-se diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as amostras, com valores de  $L^*$  variando de 55,47  $\pm$  0,01 a 93,66  $\pm$  0,13 nos controles C2 e C1, respectivamente, enquanto que nas formulações estes valores variaram de 66,00  $\pm$  0,73 na F8 (0,50%-1,00%) a 83,54  $\pm$  0,33 na F7 (0,50%-0,00%). Isto mostrou que a luminosidade do material reduziu a medida que aumentava a concentração dos aditivos naturais, tornando-se menos transparentes.

Valores de  $a^*$  variaram de -0,93  $\pm$  0,01 a 14,86  $\pm$  0,04 nos controles C1 e C2, respectivamente, enquanto que nas formulações estes valores variaram de 0,26  $\pm$  0,04 na F7 (0,50%-0,00%) a 16,41  $\pm$  0,43 na F8 (0,50%-1,00%). Esta variação indica que a tonalidade vermelha predominou no material e foi aumentando seu valor a medida que aumentava a concentração dos aditivos naturais.

Os valores de  $b^*$  variaram de 2,11  $\pm$  0,10 a 35,21  $\pm$  0,01 nos controles C1 e C2, respectivamente, enquanto que nas formulações estes valores variaram de 28,18  $\pm$  0,29 na F5 (0,00%-0,50%) a 45,86  $\pm$  0,64 na F11 (0,50%-0,50%). Isto indica que a tonalidade amarela predominou no material.

A diferença total da cor ( $\Delta E$ ) nas formulações variaram de 30,76  $\pm$  0,21 na F1 (0,15%-0,15%) a 53,76  $\pm$  0,75 na F8 (0,50%-1,00%), mostrando que as tonalidades da maioria das formulações ficaram muito próximas ao C2 (vidro comum comercial) com valor de 53,88  $\pm$  0,01, e que foi aumentando seu valor a medida que aumentava a concentração dos aditivos naturais (tabela 3), este comportamento também foi observado por Jaramillo et al. (2015) e Vargas et al. (2017). A F8 (0,50%-1,00%) foi a formulação com tonalidade mais semelhante ao controle C2) podendo ser indicada para revestir ou embalar produtos lipídicos a fim de evitar a foto-oxidação.

Tabela 3 - Colorimetria dos filmes e dos controles.

Formulação (%Fruto - % Casca)	L*	a*	b*	ΔE
C1 (0,00%-0,00%)	93,66 ± 0,13 <sup>a</sup>	-0,93 ± 0,01 <sup>h</sup>	2,11 ± 0,10 <sup>h</sup>	-
C2 (Vidro Mmbar)	55,47 ± 0,01 <sup>g</sup>	14,86 ± 0,04 <sup>abc</sup>	35,21 ± 0,01 <sup>e</sup>	53,88 ± 0,01 <sup>a</sup>
F1 (0,15%-0,15%)	81,83 ± 0,02 <sup>bc</sup>	3,83 ± 0,03 <sup>g</sup>	29,11 ± 0,23 <sup>fg</sup>	30,76 ± 0,21 <sup>c</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	66,87 ± 0,45 <sup>ef</sup>	15,37 ± 0,47 <sup>ab</sup>	40,67 ± 0,07 <sup>d</sup>	50,60 ± 0,45 <sup>a</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	70,22 ± 0,35 <sup>e</sup>	10,51 ± 0,11 <sup>def</sup>	44,12 ± 0,01 <sup>abc</sup>	50,36 ± 0,20 <sup>a</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	74,62 ± 0,93 <sup>d</sup>	9,62 ± 0,45 <sup>ef</sup>	37,07 ± 0,86 <sup>e</sup>	42,08 ± 1,28 <sup>b</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	78,33 ± 0,01 <sup>cd</sup>	8,86 ± 0,11 <sup>f</sup>	28,18 ± 0,29 <sup>g</sup>	32,68 ± 0,27 <sup>c</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	69,61 ± 1,80 <sup>ef</sup>	11,89 ± 1,40 <sup>cdef</sup>	42,60 ± 1,22 <sup>cd</sup>	49,72 ± 2,27 <sup>a</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	83,54 ± 0,33 <sup>b</sup>	0,26 ± 0,04 <sup>h</sup>	30,66 ± 0,03 <sup>f</sup>	31,22 ± 0,14 <sup>c</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	66,00 ± 0,73 <sup>f</sup>	16,41 ± 0,43 <sup>a</sup>	43,69 ± 0,28 <sup>bc</sup>	53,76 ± 0,75 <sup>a</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	68,25 ± 1,03 <sup>ef</sup>	13,30 ± 0,77 <sup>bcd</sup>	45,73 ± 0,08 <sup>a</sup>	53,35 ± 0,77 <sup>a</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	68,75 ± 1,03 <sup>ef</sup>	12,60 ± 0,84 <sup>bcde</sup>	45,32 ± 0,46 <sup>ab</sup>	52,59 ± 1,10 <sup>a</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	68,06 ± 2,47 <sup>ef</sup>	13,47 ± 1,99 <sup>abcd</sup>	45,86 ± 0,64 <sup>a</sup>	53,62 ± 2,27 <sup>a</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade (p<0,05), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas.

Fonte: Elaboração dos autores.

As análises de espectroscopia no infravermelho foram usadas para estudar as interações entre a matriz polimérica de amido de mandioca e os aditivos naturais provenientes do jucá, assim como o comportamento destes filmes durante 180 dias. Os espectros de FTIR-ATR das amostras foram sumarizados na tabela 4.

Tabela 4 - FTIR-ATR dos filmes durante 180 dias e da matéria-prima (amido de mandioca - FM) com valores expressos por número de ondas em cm<sup>-1</sup>.

Atribuição	Dia 0	Dia 30	Dia 60	Dia 90	Dia 180	FM
≥OH	3300	3300	3300	3300	3300	3300
≥assim. e sim. CH <sub>2</sub>	2928	2924	2928	2926	2928	2934
≥C=O (Carbonila)	1712	1722	1742	1742	1742	-
OH (grua)	1612	1618	1612	1612	1620	1634
NH (amida II)	-	-	1550	1550	1550	-
CH <sub>2</sub> (anel glucosídico)	1450	1450	1450	1450	1450	-
CH <sub>2</sub>	1420	1412	1413	1420	1415	1420
Wagging CH <sub>2</sub>	1240	1240	1240	1240	1240	1242
≥C-O-C (anel glucosídico)	1150	1148	1148	1148	1148	1150
C-O (a árceres)	1078	1076	1076	1076	1076	1078
C - OH	995	993	995	995	995	1000
≥assim. C-O-C (anel glucosídico)	926	926	926	926	926	928
Rocking CH <sub>2</sub>	858	856	856	856	856	860
C - O (anel glucosídico)	760	760	756	756	756	766

≥ = estiramento e = deformação angular

Fonte: Elaboração dos autores.

Uma banda larga e forte na região de  $3300\text{ cm}^{-1}$  foi atribuída ao estiramento vibracional do grupo  $\text{-OH}$  de álcool, fenol ou água, sendo uma característica dos aditivos naturais e da matriz polimérica de amido de mandioca (SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012); as bandas entre  $1634$  a  $1612\text{ cm}^{-1}$  são devido à deformação angular de O-H das moléculas de água absorvidas e as bandas entre  $1000$  a  $993\text{ cm}^{-1}$  correspondente a deformação angular no plano de C-OH. Para filmes de amido armazenados sob umidade e temperaturas controladas, essas absorções tornam-se mais intensas devido à interação dos grupos polares com as moléculas de água incorporadas no filme (FENG et al., 2018; SOUZA; SILVA; DRUZIAN, 2012).

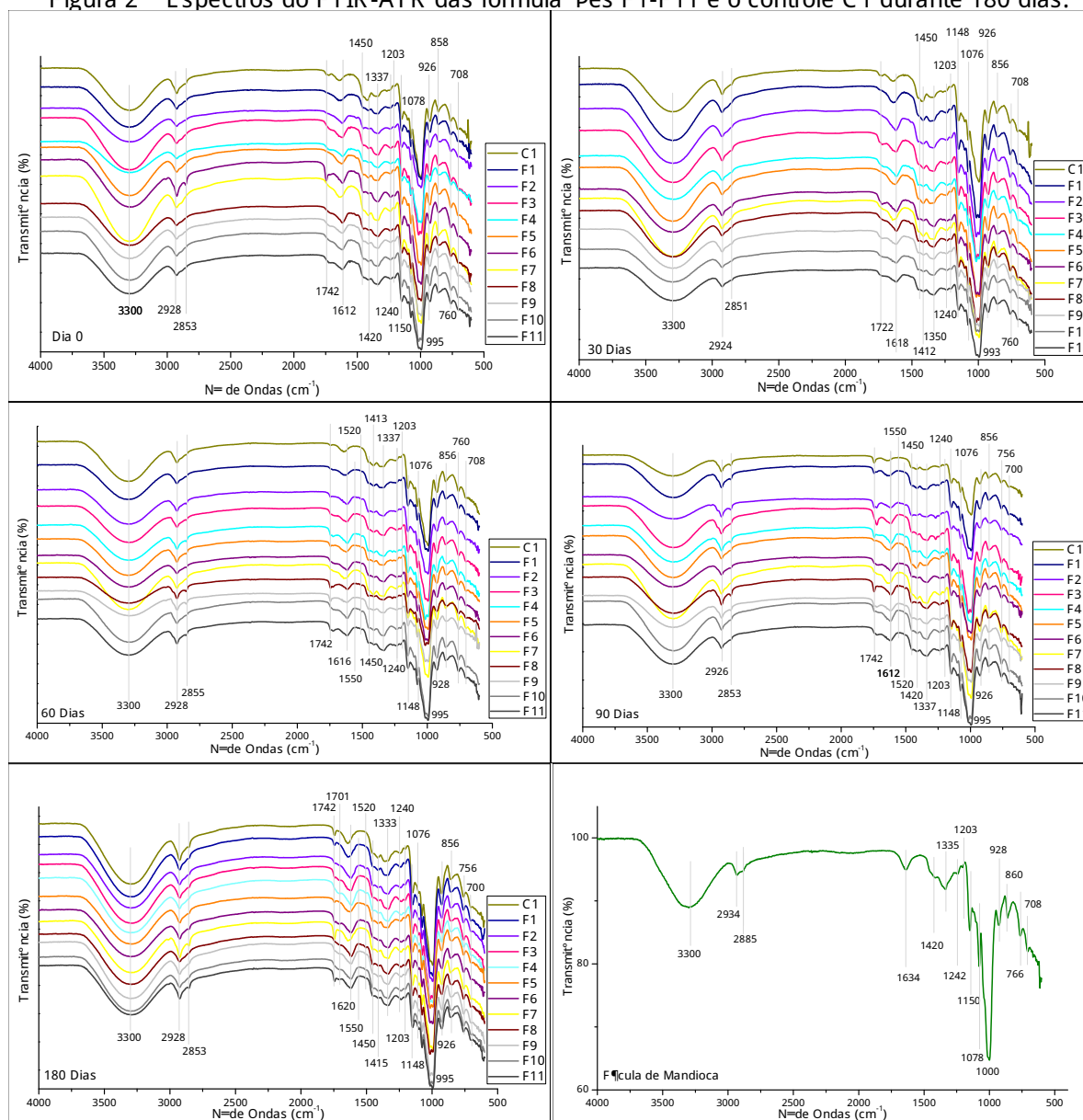
As bandas na região entre  $2928$  a  $2851\text{ cm}^{-1}$  de menor intensidade são atribuídas ao estiramento do  $\text{CH}_2$ ; e as bandas entre  $1742$  a  $1701\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas ao estiramento C=O das carbonilas (VU; PHUONG; LUMDUBWONG, 2016). As bandas entre  $1550$  a  $1520\text{ cm}^{-1}$  são referentes à deformação angular de NH da amida II (RASID et al., 2018), que surgiram após 60 dias de armazenamento em todas as formulações.

A banda  $1450$  foi atribuída à deformação angular do  $\text{CH}_2$  do anel glucosídico; as bandas  $1150$ ,  $1148$ ,  $926$  e  $928\text{ cm}^{-1}$  representam o estiramento C-O-C do anel glucosídico; as bandas entre  $726$  e  $766\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas à deformação angular C-O do anel glucosídico características da amido de mandioca (FENG et al., 2018).

As bandas de  $1076\text{ cm}^{-1}$  e  $1078\text{ cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular do C-O dos açúcares, características do amido, que é composto por dois polímeros de glicose, a amilose e amilopectina (YEPES et al., 2018).

Na figura 2 são apresentados na íntegra os espectros FTIR-ATR dos filmes ao longo dos 180 dias de monitoramento. Os filmes apresentaram bandas semelhantes às bandas da matéria-prima majoritária, o amido de mandioca, provavelmente, por causa da baixa massa molar dos compostos fenólicos dos extratos de jucá sendo observados poucos desaparecimentos ou surgimentos de bandas durante os 180 dias a 65% UR e  $30\text{ }^\circ\text{C}$ , mostrando-se estáveis.

Figura 2 - Espectros do FTIR-ATR das formulações F1-F11 e o controle C1 durante 180 dias.



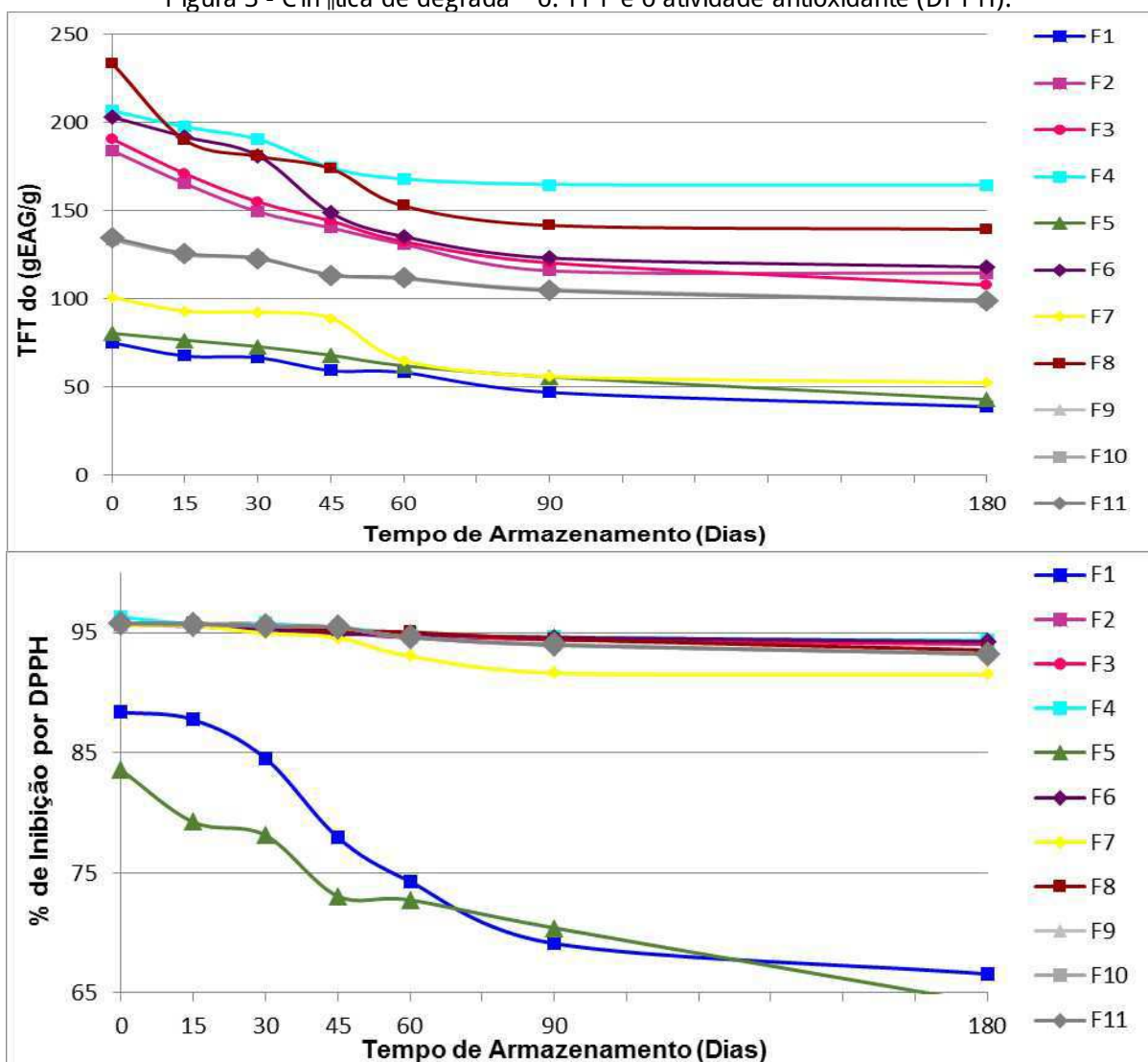
Fonte: Elaboração dos autores.

### CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO E AVALIAÇÃO DA BIOATIVIDADE ANTIOXIDANTE DOS FILMES.

Uma vez que as temperaturas de gelificação e de secagem dos filmes, poderiam impactar o potencial antioxidante dos filmes, devido à sensibilidade térmica e ao oxigênio dos aditivos naturais provenientes do jucá incorporados aos filmes de polissacarídeos, quantificou-se os teores de compostos fenólicos e percentual de inibição do radical DPPH dos filmes, avaliando-se a cinética de degradação durante 180 dias de armazenamento. Os resultados apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre as formulações e, ao final do período de 180

dias, os filmes apresentaram uma boa estabilidade (figura 3). Alto teor de compostos antioxidantes foram obtidos variando de 38,65 a 0,29gEAG/g na F1 (0,15%-0,15%) a 164,24 a 0,00gEAG/g na F4 (0,85%-0,85%), para análise de TFT, e para o percentual de inibição do radical livre DPPH variaram de 66,55 a 90,95% a 94,40 a 90,01% nas formulações F1 e F4, respectivamente.

Figura 3 - Cinética de degradação: TFT e o atividade antioxidante (DPPH).



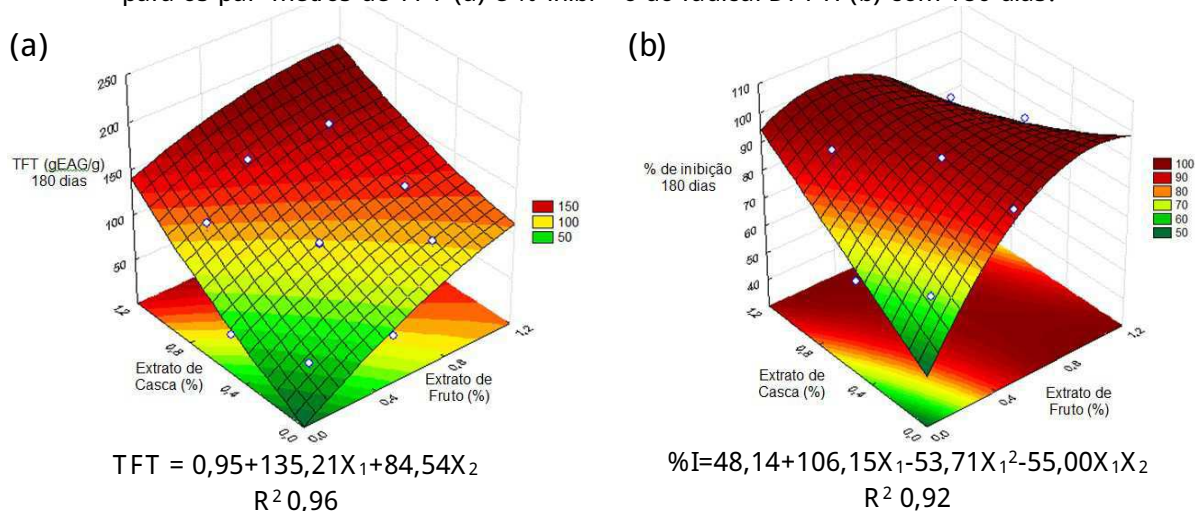
Fonte: Elaboração dos autores.

Feng et al. (2018), Jaramillo et al. (2015) e Souza et al. (2015), ao incorporar aditivos naturais em filmes de amido de mandioca, encontraram comportamento semelhante, observando que o aumento da concentração do extrato, elevou a quantidade de compostos fenólicos presentes nos filmes, e que a atividade

antioxidante por radical livre DPPH dos filmes foi proporcional à esta concentração de fenólicos.

Pelas análises por superfícies de resposta pode-se perceber que, quanto maior a concentração dos aditivos provenientes do jucá maiores são os teores de fenólicos totais e percentual de inibição por DPPH das amostras e que este comportamento é o mesmo ao longo do tempo de armazenamento. Isto mostra que as formulações apresentaram boa estabilidade às condições de produção e de armazenamento durante 180 dias, mesmo a formulação com quantidade mínima de extrato F1 (0,15%-0,15%), bem como as formulações de maior potencial antioxidante como as formulações de maior potencial antioxidante como as formulações F4 (0,85%-0,85%), F6 (1,00%-0,50%) e F8 (0,50%-1,00%). Pela equação do modelo, para estes parâmetros com 180 dias de armazenamento, a interação e os dois extratos do fruto e da casca do caule do jucá influenciaram nos resultados de teor de fenólicos totais e do percentual de inibição do radical livre DPPH.

Figura 4 - Superfícies de resposta e equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os parâmetros de TFT (a) e % inibição do radical DPPH (b) com 180 dias.



X<sub>1</sub>: extrato hidroalcoólico do fruto do jucá; X<sub>2</sub>: extrato hidroalcoólico da casca do caule; X<sub>1</sub>X<sub>2</sub>: interação dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá

Fonte: Elaboração dos autores.

## CONCLUSÕES

Pode-se afirmar que é viável a incorporação dos aditivos naturais ao filme de polissacarídeos, onde as melhores formulações quanto às propriedades físicas e mecânicas, foram as formulações com concentrações iguais de 0,50% de extrato do



fruto e da casca do caule do jucá, pois apresentaram uma diminuição na permeabilidade ao vapor d'água, aumento na resistência a tração e tonalidade semelhante ao vidro âmbar. Quanto à atividade antioxidante, as melhores foram as formulações máximas de interação dos extratos de jucá F4 (0,85%-0,85%), F6 (1,00%-0,50%) e F8 (0,50%-1,00%), mostrando que as interações dos aditivos influenciaram nas altas concentrações de fenólicos totais e na estabilidade destes compostos incorporados. As estruturas químicas dos filmes não foram afetadas pela incorporação dos aditivos naturais, devido à baixa massa molar dos compostos fenólicos dos extratos do jucá em relação ao amido de mandioca. Com estas características, recomenda-se o uso destes filmes como material de parede para cápsulas e para embalagens ativas emissoras de antioxidante ou absorvedor de oxigênio, para produtos lipídicos alimentício e cosméticos.

## REFERÊNCIAS

- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D5477-11 Standard Practice for Identification of Polymer Layers or Inclusions by Fourier Transform Infrared Microspectroscopy (FT-IR), 2011.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting Philadelphia, 2012.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E96/E96M-16 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials, 2016.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D8136-17 Standard Test Method for Determining Plastic Film Thickness and Thickness Variability Using a Non-Contact Capacitance Thickness Gauge, 2017a.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E308-17 Standard Practice for Computing the Colors of Objects by Using the CIE System, 2017b.
- BARROS, A. O. et al. Antioxidant and hepatoprotective activities of *Libidibia ferrea* bark and fruit extracts. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 6, n. 11, p. 1-6, 2014.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.
- COSTA, L. M. DA; GUILHON-SIMPLICIO, F.; SOUZA, T. P. DE. *Libidibia ferrea* (Mart. Ex Tul) L. P. Queiroz var. *Ferrea*: Pharmacological, phytochemical and botanical aspects. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical*

Sciences, v. 7, n. 4, p. 48-53, 2015.

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. 1-9, 2015.

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

FENG, M. et al. Development and preparation of active starch films carrying tea polyphenol. *Carbohydrate Polymers*, v. 196, n. 1, p. 162-167, 2018.

FERREIRA, M. R. A.; SOARES, L. A. L. *Libidibia ferrea* (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz: A review of the biological activities and phytochemical composition. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 9, n. 2, p. 140-150, 2015.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B.; GAVA, J. R. F. *Tecnologia de alimentos: princípios e aplicações*. (Nobel, Ed.) São Paulo, SP, 2008.

JARAMILLO, C. M. et al. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. *Starch Journal*, v. 67, n. 1, p. 780-789, 2015.

KADAM, D. et al. An investigation on the effect of polyphenolic extracts of *Nigella sativa* seedcake on physicochemical properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 192, n. 1, p. 347-355, 2018.

LUTZ, A. *Óleos e Gorduras. Métodos físicos-químicos para análise de Alimentos*, p. 1-1000, 2008.

MAFALDO, P. M. et al. Encapsulação de óleo de Linhaça *Linum Usitatissimum* L. Aditivada com Antioxidante Natural de *Uncaria Tomentosa*. *II Encontro Nacional da Agroindústria*, p. 8, 2016.

MELO, P. T. S.; AOUADA, F. A.; MOURA, M. R. DE. Fabricação de filmes bionanocompósitos base de pectina e polpa de cacau com potencial uso como embalagem para alimentos. *Química Nova*, v. 40, n. 3, p. 247-251, 2017.

MENDES, J. F. et al. Biodegradable polymer blends based on corn starch and thermoplastic chitosan processed by extrusion. *Carbohydrate Polymers*, v. 137, p. 452-458, 2016.

MINISTÉRIO DA SAÚDE. *A Fitoterapia no SUS e o Programa de Pesquisas de Plantas Medicinais da Central de Medicamentos*. Brasília, DF, 2006.

MORENO, O. et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. *Carbohydrate Polymers*, v. 178, n. 1, p. 147-158, 2017.

MUKURUBIRA, A. R.; MELLEEM, J. M.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 165, n. 1, p. 142-148, 2017.

NASCIMENTO, P. et al. Antioxidant and antimicrobial properties of ethanolic extract

of *Libidibia ferrea* pods. *Revista Fitos*, v. 9, n. 3, p. 207-216, 2015.

NOGUEIRA, G. F. et al. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. *Food Chemistry*, v. 275, n. 1, p. 417-425, 2019.

OLIVEIRA, G. P. et al. Atividade antimicrobiana in vitro de extratos da casca do caule e da vagem de *Libidibia ferrea* L. frente a microrganismos da cavidade bucal. *Revista Fitos*, v. 8, n. 2, p. 73-160, 2013.

PERAZZO, K. K. N. C. L. et al. Properties and antioxidant action of actives cassava starch films incorporated with green tea and palm oil extracts. *PLoS ONE*, v. 9, n. 9, p. 1-13, 2014.

RASID, N. A. M. et al. Rheological, functional and antioxidant properties of films forming solution and active gelatin films incorporated with *Centella asiatica* (L.) urban extract. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 18, n. October, p. 115-124, 2018.

ROSSI, J. A. J.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, p. 144-158, 1965.

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

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

SOUZA, S. J. DE et al. Propriedades Antioxidantes e antimicrobianas de filmes de amido contendo extrato de propolis. XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica - Cobeq IC 2015. Anais...2015Disponível em: <<http://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/19899>>

SUN, L. et al. Preparation and characterization of chitosan film incorporated with thinned young apple polyphenols as an active packaging material. *Carbohydrate Polymers*, v. 163, n. 1, p. 81-91, 2017.

VARGAS, C. G. et al. Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. *Food Hydrocolloids*, v. 65, p. 96-106, 2017.

VU, N.; PHUONG, H.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, v. 154, n. 1, p. 112-120, 2016.

YEPES, O. O. et al. Influence of process (extrusion/thermo-compression, casting) and lentil protein content on physicochemical properties of starch films. *Carbohydrate Polymers*, v. 14, n. 4, p. 291-305, 2018.



## AVALIAÇÃO DA EMBALAGEM BIOATIVA ANTIOXIDANTE DE Libidibia ferrea NA CONSERVAÇÃO DO ÓLEO DE SOJA

### RESUMO:

Objetivou-se avaliar a estabilidade oxidativa do óleo de soja contido na embalagem ativa; a cinética de degradação dos compostos fenólicos incorporados e sua respectiva influência na atividade antioxidante da embalagem. Os resultados obtidos após 180 dias de armazenamento mostraram a eficácia da embalagem ativa antioxidante. O índice de peróxido e o teor de dienos foram menores nas formulações contendo os bioaditivos de jucá quando comparados as formulações controles. A migração dos antioxidantes para o óleo embalado foi confirmada pelo aumento do tempo de indução por Rancimat e por PetroOXY, durante o armazenamento. Quanto a atividade antioxidante das embalagens ocorreu perdas insignificantes em termos de teor de compostos fenólicos totais e percentual de inibição por DPPH, principalmente na formulação com 0,85% de extratos do fruto e 0,85% de extrato da casca do caule, durante os 180 dias. Os compostos fenólicos dos extratos de jucá que migraram para o óleo embalado possuem baixa massa molar, e com isto não foram detectados, mantendo-o estável. Portanto, as embalagens ativas antioxidantes de jucá são recomendadas para produtos lipídicos.

**PALAVRAS-CHAVE:** antioxidante, biodegradável, estabilidade oxidativa, produtos lipídicos.

### INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o número de produtos processados tem crescido bastante, e o grande desafio da indústria de alimentos é atender às exigências dos consumidores que buscam por produtos com baixo teor de conservantes. Neste sentido, vêm sendo desenvolvidas novas tecnologias para embalagens, tais como as embalagens ativas, onde a incorporação dos aditivos ocorre diretamente na embalagem, deixando os alimentos processados com suas características naturais (DANTAS et al., 2015; VEIGA-SANTOS et al., 2018).

Embalagens ativas são aquelas que interagem com o alimento, seja liberando substâncias que auxiliam na conservação ou absorvendo compostos indesejáveis, contribuindo assim para o aumento da vida de prateleira do produto (CHAI et al., 2018; RIBEIRO-SANTOS et al., 2017). Dentre os diversos tipos de embalagens ativas, as que liberam compostos antioxidantes e as absorvedoras de oxigênio, recebem uma atenção especial por parte da indústria de produtos lipídicos (CAETANO et al., 2018; DE FREITAS et al., 2018; KIM; BAEK; SONG, 2018), pois a oxidação é uma das reações de degradação indesejadas em alimentos ricos em lipídios, limitando assim sua comercialização (YANG et al., 2016).

Aditivos antioxidantes podem agir retardando ou inibindo a oxidação do substrato rico em ácidos graxos insaturados, como é o caso dos óleos e gorduras (DELFANIAN; KENARI; SAHARI, 2016). Hoje, existe uma tendência da indústria em substituir os aditivos sintéticos por naturais, utilizando extratos de planta, bem como seus resíduos vegetais, por conter substâncias com atividades antioxidantes (MIR et al., 2018). Extratos de *Libidibia ferrea* (jucá) podem ser uma alternativa como aditivo natural, devido sua abundância em compostos antioxidantes como fenólicos, saponinas, terpenóides, taninos e esteróides (BARROS et al., 2014; FERREIRA; SOARES, 2015; NASCIMENTO et al., 2015; OLIVEIRA et al., 2013). Por causa deste poder fitoterápico, o jucá tem sido usado na medicina popular para o tratamento de doenças, como: anemia, diabetes, reumatismo, câncer, além de ser indicada para o uso como antiviral, anti-inflamatório e antidiarreico (BARROS et al., 2014; FERREIRA; SOARES, 2015; KOBAYASHI et al., 2015; NASCIMENTO et al., 2015; PORTS et al., 2013).

Neste contexto, objetivou-se desenvolver um filme bioativo antioxidante, com extratos do fruto e da casca do caule do jucá modelados na forma de sachê e testados na proteção de óleos e gorduras. A estabilidade oxidativa do óleo de soja contido na embalagem ativa foi monitorada, bem como foi determinada cinética de degradação dos compostos fenólicos incorporados na embalagem e sua respectiva influência na atividade antioxidante.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

#### MATERIAIS VEGETAIS

Os materiais utilizados na preparação dos filmes foram: frutos e cascas dos caules do jucá (Libidibia ferrea), maracujá (para extração da pectina), amido de mandioca, sacarose e açúcar invertido, adquiridos nos centros comerciais da Paraíba, Brasil. O óleo de soja foi doado pela empresa Cargill Agrícola SA.

#### REAGENTES QUÍMICOS

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau padrão analítico (PA), das marcas Merck, Sigma-Aldrich, Perkin-Elmer e NEON, tais como: reagente Folin-Ciocalteu, etanol, carbonato de sódio, DPPH (2,2- difenil-1-picril-hidrazil), padrão de ácido gálico, ácido acético, clorofórmio, iodeto de potássio, tiosulfato de sódio e isoctano.

### MÉTODOS

#### PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### ELABORAÇÃO DOS EXTRATOS VEGETAIS

As cascas dos caules e os frutos do jucá foram submetidos à secagem a 40°C em estufa com circulação forçada de ar por 24h. Em seguida, trituradas em moinho de facas tipo Willey da SOLAB-SL31-Brasil, com rotação fixa de 1750 RPM e peneira de aço inox de 10 mesh (1,64-1,76mm Tyler) acoplada ao equipamento. Os compostos fenólicos foram extraídos utilizando 10g de p.AE obtido da moagem dissolvido em 100mL de solvente (1:10, m/v), onde os solventes utilizados foram etanol/água (50/50%, v/v). O tempo de extração utilizado foi de 2 horas a 40°C sob

agitação constante (ET-420 Incubator), em seguida a solução foi filtrada sob pressão, e o extrato resultante foi concentrado em rota-evaporador, em banho-maria por 10min (ALCANTARA et al., 2019). Os extratos concentrados foram armazenados ao abrigo da luz a 5°C, até a realização das análises.

#### PREPARAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram preparados pela técnica de casting conforme metodologia desenvolvida por Veiga-Santos et al. (2018). Os filmes foram produzidos a partir de uma solução filmogênica aquosa, com amido de mandioca (4%, m/m), pectina natural extraída do maracujá (1%, m/m), sacarose (0,7%, m/m) e açúcar invertido (1,4%, m/m) como plastificantes, em que foram adicionados aditivos naturais na forma de extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá (0 - 1%, m/m). As formulações foram determinadas por delineamento estatístico de superfície de resposta, com um modelo de ordem (2<sup>2</sup>), com 4 pontos axiais ( $\alpha=1,41$ ) e 3 pontos centrais, totalizando 11 formulações. A solução aquosa foi aquecida em micro-ondas até a temperatura de gelificação do amido de 70-75°C e colocada em repouso por 4h. Então, a solução filmogênica foi pesada em placas de petri de poliestireno de 150x15mm e desidratadas em estufa de circulação de ar a 40-42°C de 18 a 24h. Os filmes obtidos foram armazenados, para acondicionamento a 75%UR e 25°C, durante 7 dias antes de serem caracterizados.

#### MODELAGEM DOS FILMES EM EMBALAGENS

Os filmes foram usados para embalar o óleo de soja sem antioxidante, na forma de sachês retangulares de dimensões 5 x 2 cm (10cm<sup>2</sup>). Durante 180 dias, os sachês foram armazenados sob condições de oxidação acelerada, com umidade relativa de 63% a 30°C (VEIGA-SANTOS et al., 2018). As análises foram realizadas ao abrigo da luz nos dias 0, 15, 30, 45, 60, 90 e 180. As amostras foram coletadas em triplicata e adotou-se três controles positivos: C1(filme sem antioxidantes), C2(Polietileno de baixa densidade - PEBD) e C3(óleo colocado em placa abertas, sem embalagem).



## ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE SOJA EMBALADO

### ÍNDICE DE PEROXÍDICO E TEOR DE DIENO CONJUGADO

O índice de peróxido foi determinado por titulação com solução de tiosulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 0,01 N, pelo método da ACOS Cd 8-53 (1990), com valor expresso em miliequivalentes de peróxido por quilograma de amostra (meq/kg). O teor de dienos conjugados foi determinado por espectrofotometria a 233 nm, pelo método da AOCS Ch 5-91 (1990), com valores expressos em % de amostra.

### PERÍODO DE INDUÇÃO POR RANCIMAT E POR PETROOXY

O período de indução foi avaliado por meio do equipamento Rancimat (Metrohm 873, Herisau, Suíça), seguindo o método da AOCS Cd 12b-92 (2009), onde 2 g da amostra de óleo de soja foi envelhecida a 110 °C, sob fluxo constante de ar de 10 L/h. O resultado foi expresso em período de indução, em horas (h), determinado automaticamente a partir do ponto de inflexão da curva de condutividade elétrica ( $\mu\text{s}/\text{cm}$ ) em função do tempo (h), gerada pelo software do equipamento RANCIMAT. Pelo equipamento PetroOXY da marca Petrotest, pelo método ASTM D7545-09 (2009), onde 5 mL de óleo foi aquecido numa pequena câmara de ensaio, hermeticamente fechada sob pressão de oxigênio a 700 kPa, com a temperatura de 110 °C. O resultado também foi expresso em período de indução, em horas (h), e determinado pelo equipamento através da relação de consumo de oxigênio da amostra e o tempo de queda de pressão no sistema em 10%.

### ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise do óleo embalado foi realizada no espectrofotômetro Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) (SHIMADZU, Japão), utilizando o método de reflectância atenuada (ATR). Os espectros foram obtidos no modo de transmissão, na faixa de 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$  e 40 varreduras (FAVERO et al., 2017)

## CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DA BIOATIVIDADE ANTIOXIDANTE DAS EMBALAGENS

### TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS (TFT)

O teor de compostos fenólicos totais das embalagens foi determinado pela metodologia de Rossi & Singleton (1965), com adaptações sugerida por Kadam et al. (2018), através do método espectrofotométrico a 760 nm e utilizando o reagente Folin-Ciocalteu. As amostras foram preparadas conforme metodologia de Veiga-Santos et al. (2018) e uma curva padrão de ácido gálico nas concentrações de 1 a 20 mg/L, nas mesmas condições da amostra, para calcular os resultados expressos em grama equivalente em ácido gálico por grama de amostra (gEAG/g).

### SEQUESTRO DO RADICAL LIVRE DPPH (2,2- difenil-1-picril-hidrazil)

A atividade antioxidante das embalagens foi determinada pela metodologia de Brand-Williams; Cuvelier & Berset (1995), com adaptações de Vargas et al. (2017), pelo método espectrofotométrico a 517 nm e utilizando cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico. As amostras foram preparadas conforme metodologia de Veiga-Santos et al. (2018) e a solução DPPH em etanol foi usada como branco. Os resultados foram calculados com percentual de inibição do radical livre DPPH em relação ao branco (%).

### ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados gerados foram tratados pela ANOVA, Gráfico Pareto e Teste de Tukey para avaliar a influência dos aditivos naturais do jucá nos parâmetros analisados, ao nível de 95% de significância. Além, das equações do modelo geradas pelo delineamento estatístico de superfície de resposta, através dos programas ASSISTAT versão 7.7 e Statistic 7.0 (Stat Inc, Minneapolis, USA), sendo os resultados expressos com média e desvio-padrão, em tabelas e em gráficos.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

## ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE SOJA EMBALADO

A tabela 1, mostra os resultados do índice de peróxido, quantificando o estágio de degradação do óleo embalado, apresentando diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as formulações e os controles, onde os aditivos do extrato de fruto e da casca do caule do jucá apresentaram efeito linear, após 60 dias de armazenamento.

Tabela 1 - Índice de peróxido do óleo embalado durante 180 dias.

Formulações (% Fruto - % Casca)	Índice de Peróxido (meq/kg)					
	15	30	45	60	90	180
C1 (0,00%-0,00%)	2,76±0,05 <sup>bF</sup>	5,83±0,07 <sup>bE</sup>	6,78±0,03 <sup>cD</sup>	8,74±0,10 <sup>cC</sup>	10,24±0,09 <sup>cB</sup>	12,37±0,04 <sup>cA</sup>
C2 (PEBD)	2,69±0,11 <sup>bF</sup>	5,40±0,10 <sup>bE</sup>	8,44±0,15 <sup>bD</sup>	11,19±0,03 <sup>bC</sup>	29,24±0,76 <sup>bB</sup>	73,71±0,65 <sup>bA</sup>
C3 (S/Embalagem)	8,76±0,31 <sup>aF</sup>	16,43±0,28 <sup>aE</sup>	24,76±0,14 <sup>aD</sup>	30,47±0,77 <sup>aC</sup>	49,53±0,08 <sup>aB</sup>	123,49±0,51 <sup>aA</sup>
F1 (0,15%-0,15%)	1,96±0,27 <sup>cC</sup>	2,00±0,01 <sup>cC</sup>	2,16±0,23 <sup>dC</sup>	2,58±0,00 <sup>dB</sup>	2,76±0,16 <sup>dB</sup>	3,95±0,06 <sup>eA</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	1,22±0,10 <sup>cdC</sup>	1,22±0,13 <sup>cdC</sup>	1,73±0,17 <sup>dC</sup>	1,80±0,01 <sup>defC</sup>	2,91±0,06 <sup>dB</sup>	3,73±0,08 <sup>eA</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	0,41±0,12 <sup>deC</sup>	0,85±0,10 <sup>dBC</sup>	1,06±0,03 <sup>deBC</sup>	1,23±0,11 <sup>efgB</sup>	1,42±0,03 <sup>eB</sup>	2,52±0,04 <sup>fA</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	0,37±0,05 <sup>deA</sup>	0,51±0,12 <sup>dA</sup>	0,70±0,02 <sup>eA</sup>	0,81±0,12 <sup>gA</sup>	0,89±0,04 <sup>eA</sup>	1,00±0,01 <sup>gA</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	0,20±0,04 <sup>eE</sup>	0,68±0,08 <sup>dDE</sup>	1,30±0,01 <sup>deCD</sup>	1,99±0,04 <sup>deC</sup>	3,11±0,28 <sup>dB</sup>	4,03±0,13 <sup>eA</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	0,91±0,01 <sup>cdeC</sup>	1,01±0,13 <sup>cdBC</sup>	1,19±0,03 <sup>deBC</sup>	1,47±0,01 <sup>efgBC</sup>	1,65±0,10 <sup>eB</sup>	3,18±0,45 <sup>efA</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	1,47±0,20 <sup>cD</sup>	1,72±0,13 <sup>cdD</sup>	1,82±0,02 <sup>dCD</sup>	2,44±0,72 <sup>dB</sup>	2,95±0,11 <sup>dB</sup>	4,92±0,08 <sup>dA</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	0,27±0,02 <sup>eB</sup>	0,61±0,51 <sup>dAB</sup>	0,97±0,20 <sup>deAB</sup>	1,00±0,37 <sup>fgA</sup>	1,09±0,19 <sup>eA</sup>	1,24±0,12 <sup>gA</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	0,59±0,10 <sup>deC</sup>	0,69±0,10 <sup>dC</sup>	1,03±0,04 <sup>deBC</sup>	1,29±0,24 <sup>efgBC</sup>	1,63±0,20 <sup>eB</sup>	3,39±0,79 <sup>eA</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	0,62±0,12 <sup>cdeC</sup>	0,67±0,20 <sup>dC</sup>	1,02±0,01 <sup>deBC</sup>	1,27±0,23 <sup>efgBC</sup>	1,64±0,16 <sup>eB</sup>	3,39±0,62 <sup>eA</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	0,60±0,10 <sup>deC</sup>	0,65±0,17 <sup>dC</sup>	1,02±0,12 <sup>deBC</sup>	1,30±0,14 <sup>efgBC</sup>	1,65±0,14 <sup>eB</sup>	3,41±0,04 <sup>eA</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade ( $p < 0,05$ ), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

Fonte: Elaboração dos autores

As formulações F5 (0,00%-0,50%) e F7 (0,50%-0,00%) apresentaram os maiores índices de peróxido quando comparadas entre as formulações, mostrando que o bioaditivo sozinho não tem efeito protetor suficiente. Enquanto que as formulações F3 (0,85%-0,15%), F4 (0,85%-0,85%) e F8 (0,50%-1,00%) apresentaram os melhores resultados quando comparadas aos controles, cujos

Índices de peróxido variaram de 12,37 ± 0,04 a 123,49 ± 0,51 meq/kg, na seguinte ordem C1(filme sem antioxidantes) < C2(PEBD) < C3(S/embalagem). Além disso, foi observado que o aumento da concentração dos antioxidantes na embalagem, aumentaram a proteção contra a oxidação do óleo embalado.

Kaur, Sogi & Wani (2015) ao estudarem a estabilidade oxidativa do óleo de soja aditivado com antioxidantes ricos em carotenoides e tocoferol, também observaram um maior efeito protetor quando combinados, pois além de protegerem o produto, ocorreu uma proteção mista entre os antioxidantes. Enquanto que, Lopez-de-Dicastillo et al. (2012) ao embalar óleo de soja em embalagem ativa de quercetina e catequina comercial, observaram uma oxidação acelerada nos primeiros 40 dias, mas que retardou o aumento do índice de peróxido – medida que o aditivo migrava para o óleo, aumentando a proteção do óleo até o final do monitoramento.

Tabela 2 - Dienos conjugados do óleo de soja embalado.

Formulações (% Fruto - % Casca)	Dienos Conjugados (%)					
	15	30	45	60	90	180
C1 (0,00%-0,00%)	1,57±0,07 <sup>bcF</sup>	5,30±0,27 <sup>bE</sup>	6,05±0,1 <sup>bD</sup>	7,33±0,09 <sup>bc</sup>	8,09±0,06 <sup>bb</sup>	10,29±0,07 <sup>ca</sup>
C2 (PEBD)	1,99±0,13 <sup>bF</sup>	5,84±0,02 <sup>bE</sup>	6,57±0,01 <sup>abD</sup>	7,44±0,4 <sup>bc</sup>	8,34±0,29 <sup>bb</sup>	13,75±0,38 <sup>ba</sup>
C3 (S/Embalagem)	5,88±0,15 <sup>aE</sup>	6,79±0,15 <sup>aD</sup>	7,32±0,06 <sup>aD</sup>	8,67±0,07 <sup>aC</sup>	13,08±0,14 <sup>aB</sup>	33,35±0,30 <sup>aA</sup>
F1 (0,15%-0,15%)	0,22±0,13 <sup>gC</sup>	1,15±0,28 <sup>efB</sup>	1,29±0,09 <sup>efB</sup>	1,44±0,14 <sup>gB</sup>	1,84±0,22 <sup>fgH</sup>	2,62±0,18 <sup>eA</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	1,57±0,15 <sup>bcD</sup>	1,91±0,35 <sup>cdeCD</sup>	2,60±0,11 <sup>cBC</sup>	3,19±0,18 <sup>cdAB</sup>	3,29±0,32 <sup>cdAB</sup>	3,69±0,18 <sup>dA</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	0,70±0,09 <sup>defgB</sup>	1,05±0,17 <sup>fB</sup>	1,10±0,16 <sup>fB</sup>	1,31±0,16 <sup>gB</sup>	2,12±0,26 <sup>efgA</sup>	2,26±0,28 <sup>eA</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	0,39±0,07 <sup>fgB</sup>	0,56±0,20 <sup>fAB</sup>	0,95±0,09 <sup>fAB</sup>	0,99±0,28 <sup>gAB</sup>	1,21±0,51 <sup>hA</sup>	1,28±0,01 <sup>fA</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	1,40±0,26 <sup>bcdC</sup>	2,03±0,18 <sup>cdBC</sup>	2,24±0,33 <sup>cdB</sup>	3,21±0,08 <sup>cA</sup>	3,51±0,35 <sup>cA</sup>	3,87±0,26 <sup>dA</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	0,41±0,30 <sup>efgD</sup>	1,25±0,32 <sup>defC</sup>	1,62±0,26 <sup>defC</sup>	2,44±0,2 <sup>cdefB</sup>	3,01±0,65 <sup>cdAB</sup>	3,52±0,29 <sup>dA</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	1,26±0,21 <sup>bcdE</sup>	2,02±0,35 <sup>cdC</sup>	2,34±0,2 <sup>cdBC</sup>	2,50±0,23 <sup>cdeBC</sup>	2,91±0,11 <sup>cdeB</sup>	3,98±0,30 <sup>dA</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	0,85±0,18 <sup>cdefgC</sup>	1,03±0,18 <sup>fBC</sup>	1,22±0,11 <sup>fBC</sup>	1,61±0,19 <sup>fgAB</sup>	1,57±0,41 <sup>ghAB</sup>	2,22±0,15 <sup>eA</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	1,17±0,36 <sup>bcdefB</sup>	2,12±0,22 <sup>cA</sup>	2,12±0,23 <sup>cdeA</sup>	2,33±0,18 <sup>defA</sup>	2,5±0,20 <sup>defA</sup>	2,60±0,26 <sup>eA</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	1,21±0,00 <sup>bcdefB</sup>	2,08±0,77 <sup>cdA</sup>	2,09±0,17 <sup>cdeA</sup>	2,31±0,01 <sup>efA</sup>	2,51±0,14 <sup>defA</sup>	2,59±0,33 <sup>eA</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	1,21±0,22 <sup>bcdefB</sup>	2,06±0,26 <sup>cdA</sup>	2,09±0,38 <sup>cdeA</sup>	2,35±0,18 <sup>defA</sup>	2,49±0,21 <sup>defA</sup>	2,61±0,19 <sup>eA</sup>

\*As médias seguidas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade (p<0,05), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

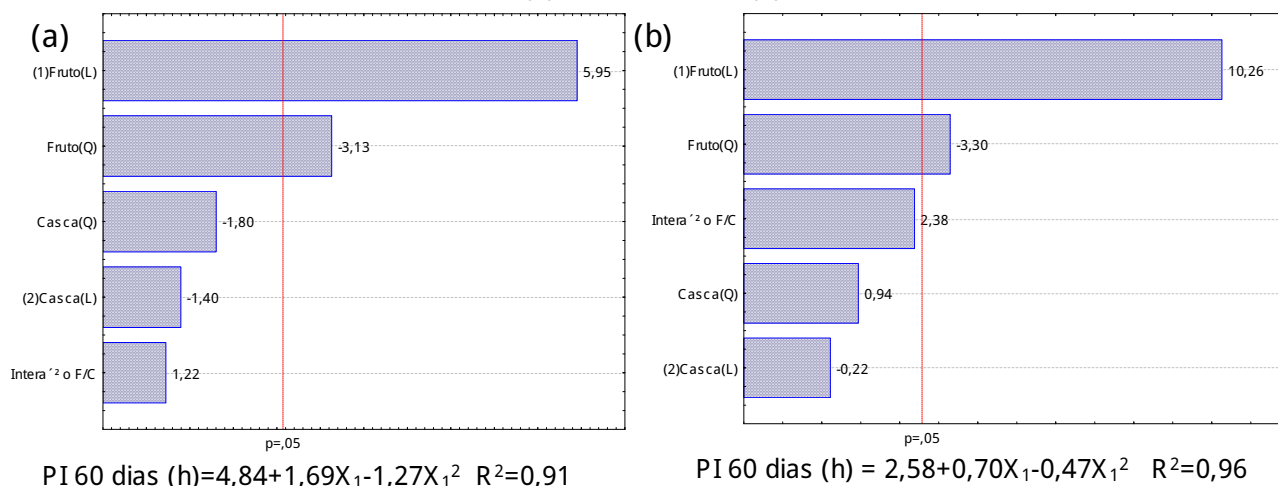
Fonte: Elaboração dos autores.

Visando acompanhar o estado oxidativo do Azeite embalado nos filmes incorporados com extratos de jucú foi quantificado os dienos conjugados, composto secundário da oxidação. Os teores de dienos conjugados variaram significativamente ( $p < 0,05$ ) entre as formulações, de 1,28  $\pm$  0,01% para F4 (0,85%-0,85%) a 3,98  $\pm$  0,30% para F7 (0,50%-0,00%), após 180 dias de armazenamento (na tabela 3), já nos controles estes valores foram superiores, variando de 10,29  $\pm$  0,07% em C1 (0,00%-0,00%) a 33,35  $\pm$  0,30% em C3 (sem embalagem), apresentando um comportamento semelhante ao índice de peróxido, o mesmo comportamento foi reportado por Delfanian, Kenari & Sahari (2016).

O perfil de degradação térmica acelerada dos Azeites vegetais atualmente obtido através dos equipamentos Rancimat e PetroOXY, tendo seus resultados expressos em período de indução por horas. Os resultados mostraram que houve diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as formulações e os controles (C1-C3), variando nas formulações de 4,81  $\pm$  0,08 em F2 (0,15%-0,85%) a 6,53  $\pm$  0,04 em F8 (0,50%-1,00%) para o Rancimat e de 2,60  $\pm$  0,01 em F2 (0,15%-0,85%) a 3,19  $\pm$  0,01 em F8 (0,50%-1,00%) para o PetroOXY, no armazenamento por 180 dias.

O aumento do tempo de indução do Azeite de maneira mais significativa ocorreu a partir do período de 60 dias de armazenamento na maioria das formulações, sendo o aditivo proveniente do extrato do fruto do jucú quem mais influenciou neste resultado, conforme os gráficos Pareto da figura 1.

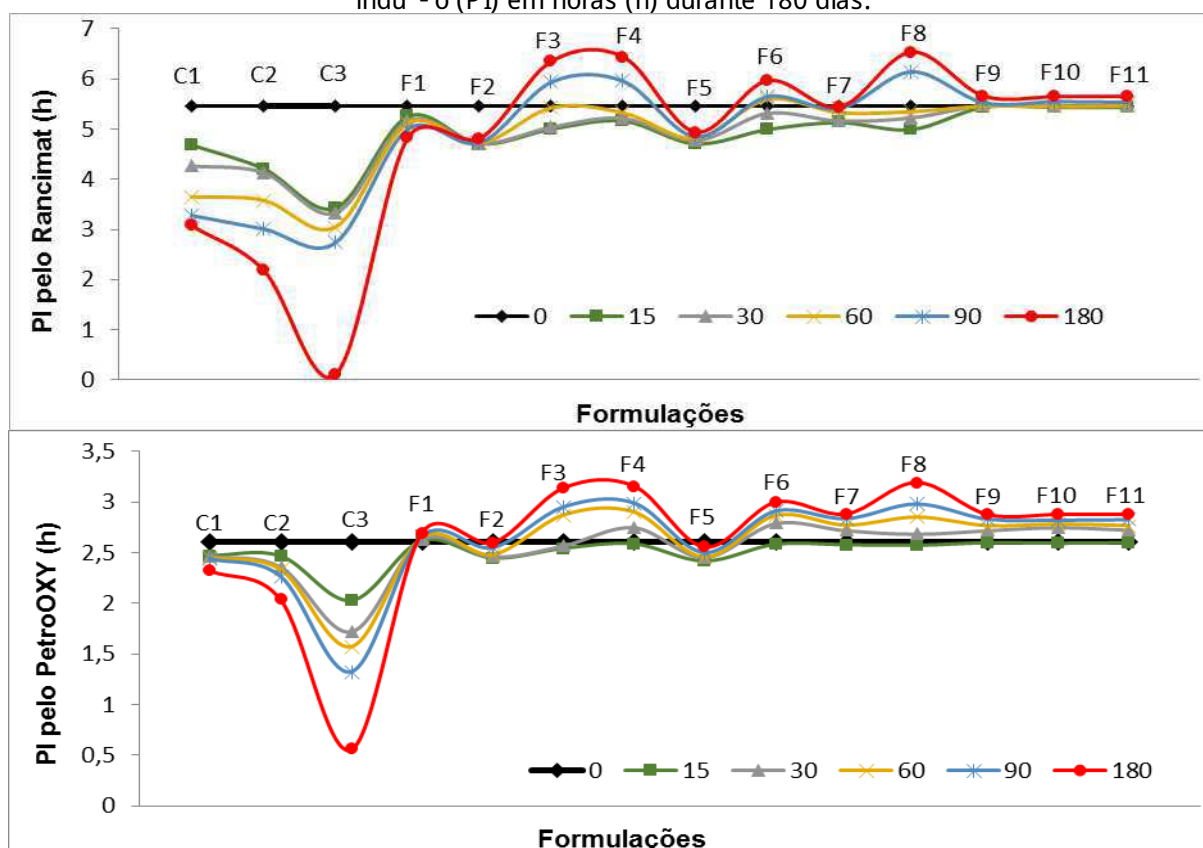
Figura 1- Gráficos Pareto e equação do modelo do período de indução em horas analisados através do Rancimat (a) e do PetroOXY (b) em 60 dias.



Fonte: Elaboração dos autores.

Enquanto que, os controles tiveram um comportamento bem diferente, com valores muito baixos quando comparados às formulações, onde o controle C3 (sem embalagem) foi de 0,12 e 0,01 h para o Rancimat e de 0,56 e 0,01h para o PetroOXY, no armazenamento por 180 dias, mostrando a eficiência das embalagens ativas antioxidantes do juc® devido a migração e o desempenho de proteção térmica dos bioaditivos, como apresentado na figura 2, que apresenta um aumento no período de indução com o passar do tempo de armazenamento nas formulações e uma queda deste tempo de indução nos controles.

Figura 2 - Estabilidade oxidativa pelo Rancimat e PetroOXY com valores expressos em período de indução (PI) em horas (h) durante 180 dias.



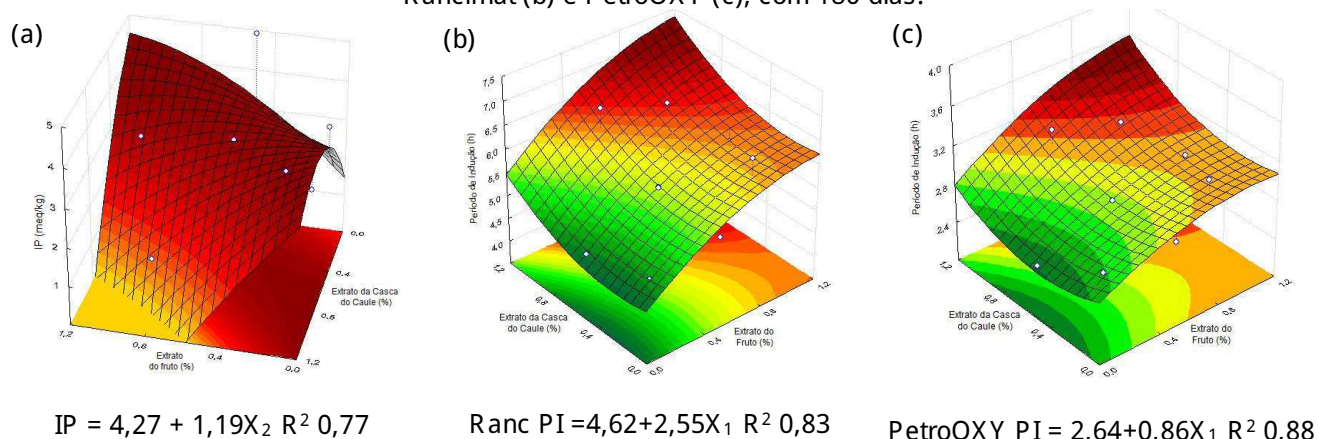
Fonte: Elaboração dos autores.

Observou-se que, quanto maior a concentração dos antioxidantes nas formulações, maior a taxa de migração do bioaditivo incorporado na embalagem para o óleo de soja embalado. Sendo este aumento gradativo medida que se prolonga o tempo de armazenamento e, conseqüentemente, melhorando a proteção térmica.

Murta-Valle; Leonardo & Dweck (2014) ao analisarem a aditividade do biodiesel de óleo de soja com compostos fenólicos sintéticos, observaram que quanto maior a concentração dos aditivos, maior o período de indução analisados através do Rancimat e PetroOXY. Delfanian; Kenari & Sahari (2016) e Yang et al. (2016) ao analisarem a estabilidade oxidativa de óleo aditivados com extrato naturais de vegetais, verificaram que o período de indução foi maior nas amostras aditivadas quando comparadas ao controle sem aditivo.

As análises de estabilidade oxidativa natural e térmica do óleo de soja embalado, resultaram em equações polinomiais de primeira ordem, em função dos aditivos naturais. Os extratos fruto e casca do caule de jucá influenciaram na proteção do óleo para análise de índice de peróxido, enquanto que, na análise de período de indução através do Rancimat e do PetroOXY, apenas o extrato do fruto do jucá influenciou nos resultados. As superfícies de resposta dos 180 dias de armazenamento, mostram que os pontos de máximo do índice de peróxido ocorrem em pontos de concentrações mínimas dos bioaditivos (Figura 3a), e que para o período de indução através do Rancimat e PetroOXY os pontos de máximo ocorrem em pontos de concentrações máximas dos bioaditivos do jucá (Figura 3b e c).

Figura 3 - Superfícies de resposta e equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os parâmetros de (a) índice de peróxido (IP, meq/kg) e período de indução (h) através do Rancimat (b) e PetroOXY (c), com 180 dias.

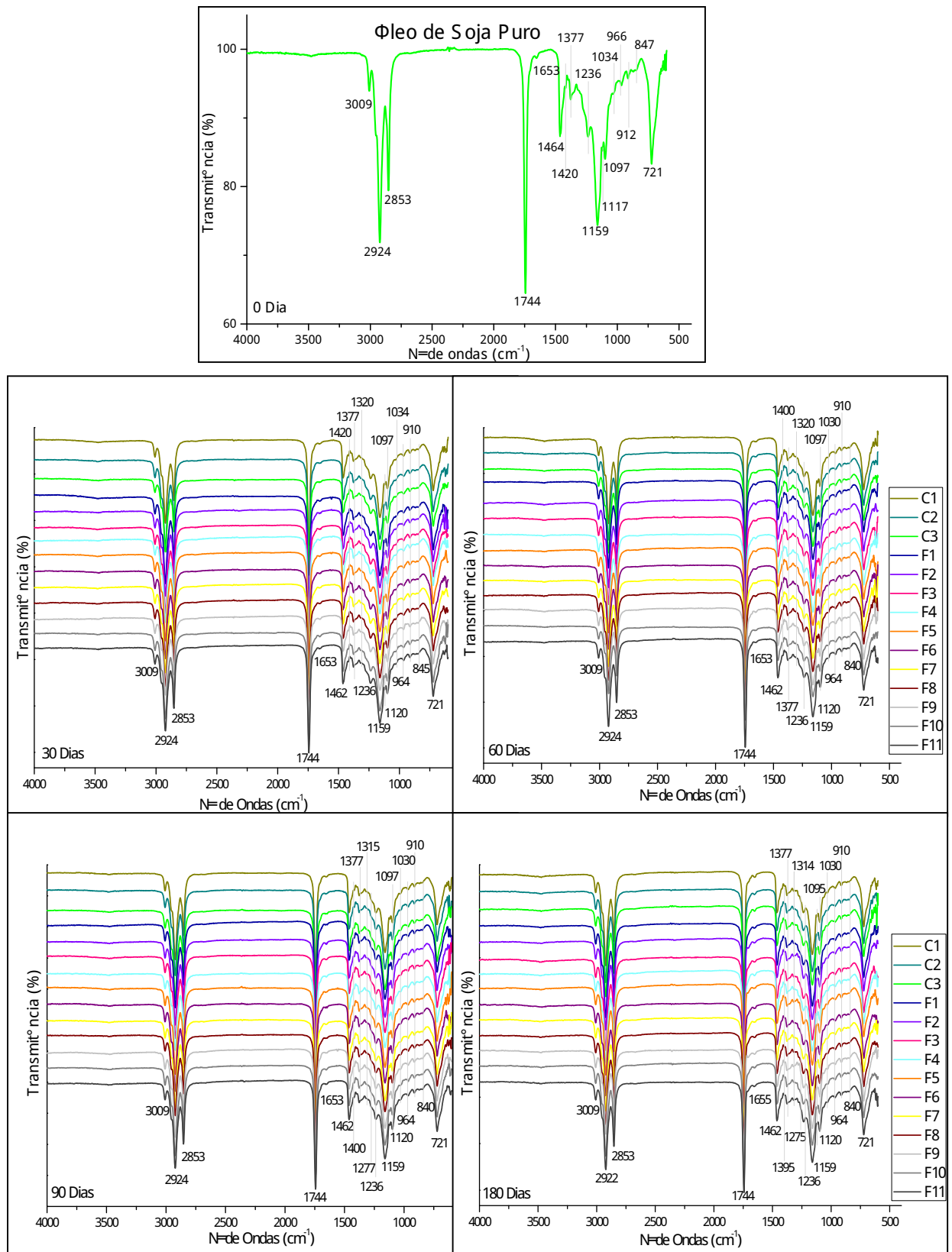


$X_1$ : extrato hidroalcoólico do fruto do jucá  $X_2$ : extrato hidroalcoólico da casca do caule;  $X_1X_2$ : interação dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá

Fonte: Elaboração dos autores.

Na figura 4, os espectros de FTIR-ATR apresentam as bandas características dos triglicerídeos para todas as amostras.

Figura 4 - Espectros do FTIR-ATR das formulações F1-F11 e dos controles C1-C3 durante 180 dias, e do óleo de soja puro.



Fonte: Elaboração dos autores.



N<sup>o</sup> foi observado nenhum surgimento ou desaparecimento de bandas durante os 180 dias, podendo recomendar este material como embalagem ativa para alimentos, uma vez que n<sup>o</sup> ocorreu a contamina<sup>ção</sup> do produto embalado como exigido pela legisla<sup>ção</sup>, provavelmente n<sup>o</sup> foram detectados devido <sup>à</sup> baixa massa molar dos compostos ativos dos extratos de juc<sup>os</sup> usados como aditivos.

Os espectros apresentam modos e combina<sup>ções</sup> vibracionais de grupos funcionais dos <sup>ácidos</sup> graxos presentes na composi<sup>ção</sup> do <sup>óleo</sup> de soja, com bandas de absor<sup>ção</sup> de maior intensidade na regi<sup>ão</sup> de 3.009 a 2.853 cm<sup>-1</sup>, que podem ser atribu<sup>ídas</sup> <sup>às</sup> vibra<sup>ções</sup> de estiramento das liga<sup>ções</sup> C-H, de absor<sup>ção</sup> dos hidrocarbonetos alif<sup>áticos</sup> e das liga<sup>ções</sup> duplas (C=C-H) (FAVERO et al., 2017).

Uma banda fina e forte na regi<sup>ão</sup> de 1744 cm<sup>-1</sup> <sup>é</sup> atribu<sup>ída</sup> ao estiramento vibracional do grupo carbonila C=O e na regi<sup>ão</sup> de 1277 a 1120 cm<sup>-1</sup>, onde se encontra parte da regi<sup>ão</sup> de <sup>impress</sup>o digital dos compostos (PAVIA et al., 2015), observou-se as bandas de absor<sup>ção</sup> referentes <sup>às</sup> vibra<sup>ções</sup> de deforma<sup>ção</sup> angular da liga<sup>ção</sup> C-O, todas presentes nos grupos <sup>ésteres</sup> constituintes dos triacilglicer<sup>óleos</sup>, sendo uma caracter<sup>ística</sup> dos <sup>óleos</sup> vegetais; as bandas entre 1464 a 1314 cm<sup>-1</sup> e a banda em 721 cm<sup>-1</sup> s<sup>ão</sup> devido <sup>à</sup> deforma<sup>ção</sup> angular das liga<sup>ções</sup> C-H dos grupamentos metileno (CH<sub>2</sub>) e metila (CH<sub>3</sub>) e as bandas entre 966 a 840 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento no plano de C-O-C (FAVERO et al., 2017).

#### CINÉTICA DE DEGRADA<sup>ÇÃO</sup> DA BIOATIVIDADE ANTIOXIDANTE DAS EMBALAGENS.

A tabela 3 s<sup>ão</sup> apresentados resultados da cin<sup>ética</sup> de degrada<sup>ção</sup> da bioatividade antioxidante das embalagens. No teor de fen<sup>ólicos</sup> totais se observou uma redu<sup>ção</sup> ao longo do armazenamento, demonstrando uma poss<sup>ível</sup> migra<sup>ção</sup> destes compostos bioativos para o <sup>óleo</sup> de soja, atuando como embalagem ativa emissora de antioxidante, e/ou uma poss<sup>ível</sup> rea<sup>ção</sup> com oxig<sup>ênio</sup> existente ao redor da embalagem, atuando como embalagem ativa absorvedora de oxig<sup>ênio</sup>, sendo tamb<sup>ém</sup> observado na redu<sup>ção</sup> do percentual de inibi<sup>ção</sup> por radical DPPH, durante os 180 dias. Por isto, recomenda-se a sua utiliza<sup>ção</sup> como embalagem prim<sup>ária</sup>, tendo como prote<sup>ção</sup> uma embalagem secund<sup>ária</sup> para eliminar a rea<sup>ção</sup> com oxig<sup>ênio</sup> existente ao redor da embalagem (RASID et al., 2018).

Tabela 3 - Estabilidade dos extratos do jucá incorporados na embalagem através do teor de fenólicos totais e % de inibição por radical DPPH.

Formulações (%Fruto - % Casca)	Teor de Fenólicos Totais (g EAG/g)						
	0	15	30	45	60	90	180
F1 (0,15%-0,15%)	75,08 ± 1,53 <sup>iA</sup>	46,34 ± 0,77 <sup>iB</sup>	41,57 ± 0,23 <sup>iC</sup>	40,45 ± 0,44 <sup>hC</sup>	35,56 ± 0,18 <sup>hD</sup>	26,44 ± 0,18 <sup>gE</sup>	17,38 ± 0,51 <sup>iF</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	183,93 ± 1,62 <sup>eA</sup>	156,49 ± 0,31 <sup>dB</sup>	135,49 ± 0,17 <sup>eC</sup>	127,00 ± 0,03 <sup>cD</sup>	118,59 ± 0,45 <sup>cE</sup>	98,52 ± 0,53 <sup>dF</sup>	90,89 ± 0,58 <sup>eG</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	190,39 ± 0,03 <sup>dA</sup>	153,49 ± 0,45 <sup>eB</sup>	143,94 ± 0,01 <sup>cC</sup>	118,76 ± 0,39 <sup>dD</sup>	107,42 ± 0,18 <sup>dE</sup>	103,79 ± 0,38 <sup>cF</sup>	96,85 ± 0,67 <sup>cG</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	206,65 ± 0,31 <sup>bA</sup>	192,13 ± 0,30 <sup>aB</sup>	181,08 ± 0,12 <sup>aC</sup>	151,6 ± 0,21 <sup>aD</sup>	150,03 ± 0,19 <sup>aE</sup>	127,45 ± 1,47 <sup>aF</sup>	114,32 ± 0,08 <sup>aG</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	80,02 ± 0,17 <sup>hA</sup>	66,19 ± 0,58 <sup>hB</sup>	60,30 ± 0,14 <sup>hC</sup>	52,72 ± 0,04 <sup>gD</sup>	46,52 ± 0,27 <sup>gE</sup>	31,37 ± 0,31 <sup>fF</sup>	29,41 ± 0,34 <sup>hG</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	202,68 ± 0,30 <sup>cA</sup>	159,86 ± 0,52 <sup>cB</sup>	140,47 ± 0,05 <sup>dC</sup>	119,59 ± 0,44 <sup>dD</sup>	102,42 ± 0,13 <sup>eE</sup>	97,90 ± 0,12 <sup>dF</sup>	64,56 ± 0,28 <sup>fG</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	100,39 ± 0,16 <sup>gA</sup>	79,61 ± 0,59 <sup>gB</sup>	67,75 ± 0,32 <sup>gC</sup>	64,78 ± 0,69 <sup>fD</sup>	57,49 ± 0,63 <sup>fE</sup>	53,50 ± 0,93 <sup>eF</sup>	49,34 ± 0,58 <sup>gG</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	233,34 ± 0,18 <sup>aA</sup>	181,33 ± 0,50 <sup>bB</sup>	156,40 ± 0,55 <sup>bC</sup>	148,33 ± 0,25 <sup>bD</sup>	137,18 ± 0,46 <sup>bE</sup>	124,71 ± 0,30 <sup>bF</sup>	101,95 ± 1,16 <sup>bG</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	133,58 ± 0,11 <sup>fA</sup>	121,64 ± 0,02 <sup>fB</sup>	113,88 ± 0,09 <sup>fC</sup>	109,73 ± 0,24 <sup>eD</sup>	106,62 ± 0,41 <sup>dE</sup>	98,88 ± 0,18 <sup>dF</sup>	93,22 ± 0,01 <sup>dG</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	133,58 ± 0,28 <sup>fA</sup>	121,80 ± 0,06 <sup>fB</sup>	113,32 ± 0,28 <sup>fC</sup>	109,89 ± 1,01 <sup>eD</sup>	106,29 ± 0,31 <sup>dE</sup>	98,95 ± 0,29 <sup>dF</sup>	93,69 ± 0,13 <sup>dG</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	134,46 ± 0,03 <sup>fA</sup>	121,70 ± 0,03 <sup>fB</sup>	114,36 ± 0,11 <sup>fC</sup>	109,40 ± 0,65 <sup>eD</sup>	106,18 ± 0,22 <sup>dE</sup>	98,52 ± 0,04 <sup>dF</sup>	93,50 ± 0,04 <sup>dG</sup>

Formulações (%Fruto - % Casca)	Inibição por radical DPPH (%)						
	0	15	30	45	60	90	180
F1 (0,15%-0,15%)	88,41 ± 0,02 <sup>bA</sup>	80,82 ± 0,11 <sup>bB</sup>	74,98 ± 0,47 <sup>cC</sup>	72,33 ± 0,01 <sup>cD</sup>	66,03 ± 1,99 <sup>dE</sup>	54,13 ± 1,78 <sup>fF</sup>	46,39 ± 0,74 <sup>hG</sup>
F2 (0,15%-0,85%)	95,65 ± 0,00 <sup>aA</sup>	95,57 ± 0,01 <sup>aA</sup>	94,60 ± 0,13 <sup>aAB</sup>	94,12 ± 0,06 <sup>aB</sup>	93,90 ± 0,10 <sup>aBC</sup>	92,99 ± 0,37 <sup>bC</sup>	80,81 ± 0,05 <sup>dD</sup>
F3 (0,85%-0,15%)	95,79 ± 0,01 <sup>aA</sup>	95,59 ± 0,00 <sup>aAB</sup>	95,44 ± 0,19 <sup>aAB</sup>	95,02 ± 0,15 <sup>aABC</sup>	94,51 ± 0,06 <sup>aBC</sup>	94,20 ± 0,01 <sup>aBC</sup>	88,43 ± 0,01 <sup>aD</sup>
F4 (0,85%-0,85%)	96,32 ± 0,03 <sup>aA</sup>	95,59 ± 0,00 <sup>aAB</sup>	95,44 ± 0,19 <sup>aAB</sup>	95,30 ± 0,03 <sup>aAB</sup>	94,50 ± 0,05 <sup>aB</sup>	94,50 ± 0,05 <sup>aB</sup>	87,14 ± 0,37 <sup>bC</sup>
F5 (0,00%-0,50%)	83,64 ± 0,35 <sup>cA</sup>	79,26 ± 0,07 <sup>cB</sup>	78,21 ± 0,35 <sup>bB</sup>	72,21 ± 0,37 <sup>cC</sup>	71,07 ± 0,31 <sup>cD</sup>	61,09 ± 0,15 <sup>eE</sup>	49,25 ± 0,01 <sup>gF</sup>
F6 (1,00%-0,50%)	95,70 ± 0,05 <sup>aA</sup>	95,34 ± 0,13 <sup>aAB</sup>	95,14 ± 0,04 <sup>aAB</sup>	94,84 ± 0,00 <sup>aAB</sup>	94,44 ± 0,03 <sup>aB</sup>	89,69 ± 0,01 <sup>cC</sup>	71,85 ± 0,29 <sup>fD</sup>
F7 (0,50%-0,00%)	95,59 ± 0,00 <sup>aA</sup>	94,74 ± 0,04 <sup>aA</sup>	94,49 ± 0,01 <sup>aA</sup>	92,64 ± 0,06 <sup>bB</sup>	90,15 ± 0,68 <sup>bC</sup>	85,48 ± 0,42 <sup>dD</sup>	75,06 ± 0,22 <sup>eE</sup>
F8 (0,50%-1,00%)	95,84 ± 0,01 <sup>aA</sup>	95,70 ± 0,03 <sup>aA</sup>	95,58 ± 0,01 <sup>aA</sup>	94,92 ± 0,01 <sup>aAB</sup>	94,74 ± 0,15 <sup>aAB</sup>	94,40 ± 0,03 <sup>aB</sup>	88,00 ± 0,06 <sup>abC</sup>
F9 (0,50%-0,50%)	95,80 ± 0,02 <sup>aA</sup>	95,62 ± 0,06 <sup>aA</sup>	95,46 ± 0,03 <sup>aAB</sup>	95,32 ± 0,00 <sup>aAB</sup>	94,47 ± 0,02 <sup>aBC</sup>	93,91 ± 0,08 <sup>abC</sup>	85,84 ± 0,76 <sup>cD</sup>
F10 (0,50%-0,50%)	95,80 ± 0,04 <sup>aA</sup>	95,52 ± 0,06 <sup>aAB</sup>	95,46 ± 0,01 <sup>aAB</sup>	95,17 ± 0,04 <sup>aAB</sup>	94,51 ± 0,08 <sup>aBC</sup>	93,90 ± 0,04 <sup>abC</sup>	85,90 ± 0,17 <sup>cD</sup>
F11 (0,50%-0,50%)	95,79 ± 0,08 <sup>aA</sup>	95,63 ± 0,05 <sup>aA</sup>	95,43 ± 0,03 <sup>aAB</sup>	95,26 ± 0,15 <sup>aAB</sup>	94,46 ± 0,03 <sup>aBC</sup>	93,92 ± 0,07 <sup>abC</sup>	85,88 ± 0,20 <sup>cD</sup>

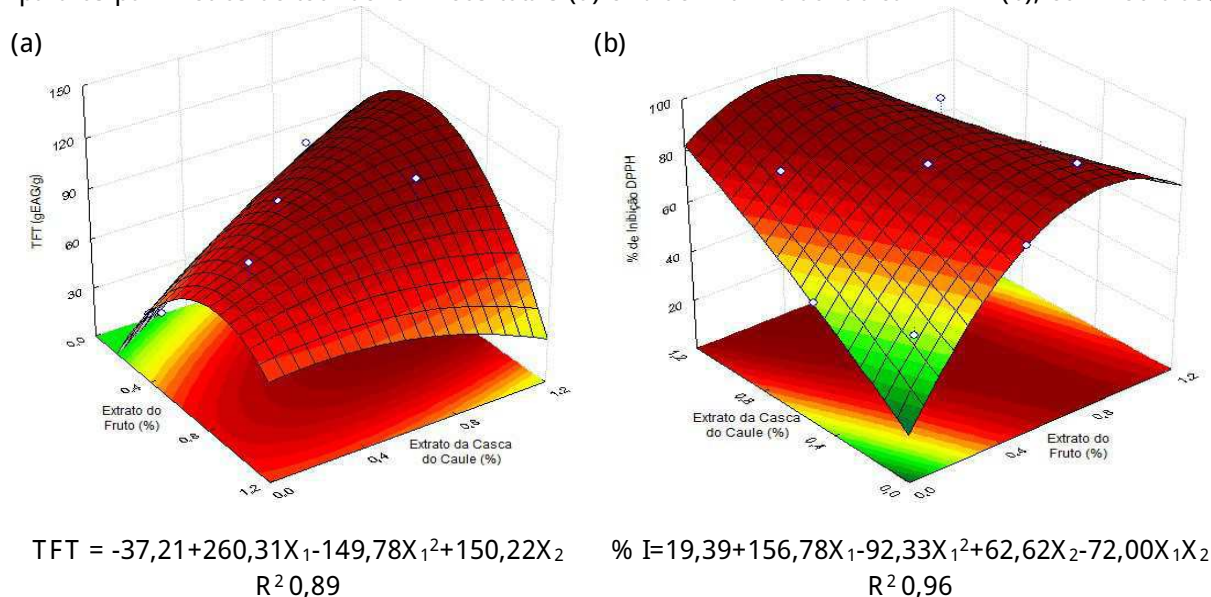
\*As médias seguidas pela mesma letra n° o diferem estatisticamente entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade (p<0,05), onde a classificação do lado direito superior com letras minúsculas para análise nas colunas e com letras maiúsculas para análise nas linhas.

Fonte: Elaboração dos autores.

Estas análises apresentaram diferença estatística significativa ( $p < 0,05$ ) entre as formulações, onde os extratos do fruto e da casca do caule do jucá incorporados influenciaram nos resultados, com valores de teor de fenólicos totais variando de 75,08  $\pm$  1,53 gEAG/g na F1 (0,15%-0,15%) a 233,34  $\pm$  0,18 gEAG/g na F8 (0,50%-1,00%) no início do armazenamento, caindo para valores variando de 17,38  $\pm$  0,51 gEAG/g na F1 (0,15%-0,15%) a 114,32  $\pm$  0,08 gEAG/g na F4 (0,85%-0,85%), após 180 dias; enquanto que, o percentual de inibição do radical livre DPPH variou de 83,64  $\pm$  0,35% na F5 (0,00%-0,50%) a 96,32  $\pm$  0,03% na F4 (0,85%-0,85%) no início do armazenamento, caindo para valores variando de 46,39  $\pm$  0,74% na F1 (0,15%-0,15%) a 88,43  $\pm$  0,01% na F3 (0,85%-0,15%), após o mesmo período.

Através das análises por superfícies de resposta e das equações do modelo para 180 dias de armazenamento, pode-se perceber que as formulações com menor concentração dos aditivos naturais e as formulações com apenas um tipo de extrato de jucá foram as formulações com maiores perdas de teor de fenólicos totais e do percentual de inibição do radical livre DPPH (figura 5), podendo afirmar que a interação dos bioaditivos auxiliam na proteção do produto embalado e na proteção mútua dos bioaditivos incorporados.

Figura 5 - Superfícies de resposta e equações polinomiais com os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) para os parâmetros de teor de fenólicos totais (a) e % de inibição do radical DPPH (b), com 180 dias.



$X_1$ : extrato hidroalcoólico do fruto do jucá  $X_2$ : extrato hidroalcoólico da casca do caule;  $X_1X_2$ : interação dos extratos hidroalcoólicos do fruto e da casca do caule do jucá

Fonte: Elaboração dos autores.

Rasid et al. (2018), Santana et al. (2013) e Veiga-Santos et al. (2018) ao analisarem o teor de compostos fenólicos em embalagem de gelatina, quitosana-glicerol e amido de mandioca incorporadas com bioaditivo proveniente de fontes vegetais, também observaram a diminuição destes compostos durante o tempo de armazenamento e afirmaram uma possível migração destes compostos fenólicos para o produto embalado, já que ocorreu uma boa estabilidade oxidativa do produto embalado ao final do monitoramento.

## CONCLUSÕES

As embalagens, incorporadas com extratos hidroalcoólicos derivados do fruto e da casca do caule do jucá podem ser classificadas como embalagens ativas antioxidantes, emissoras de compostos fenólicos, apresentando um excelente desempenho de proteção para ácidos e gorduras, durante 180 dias de armazenamento. As formulações, com 0,85% de extrato do fruto e 0,85% extrato da casca do caule do jucá e a com 0,50% de extrato do fruto e 1,00% extrato da casca do caule do jucá apresentaram o melhor desempenho de proteção quanto à estabilidade oxidativa natural e térmica do produto embalado, quando analisados seus índices de peróxidos e períodos de indução por Rancimat e PetroOxy. Estas formulações apresentaram também as maiores taxas de compostos fenólicos incorporados aos filmes, possibilitando o processo migratório dos antioxidantes incorporados para o produto embalado, além do elevado percentual de inibição da oxidação. O material desenvolvido é recomendado como embalagem primária com ação antioxidante para ser utilizado em matriz oleaginosas.

## REFERÊNCIAS

- ALCANTARA, M. A. et al. Effect of the solvent composition on the profile of phenolic compounds extracted from chia seeds. *Food Chemistry*, v. 275, p. 489-496, 2019.
- AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. AOCS Cd 8-53 e Ch 5-91 - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society: Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods. Champaign, USA, 1990.
- AOCS - AMERICAN OIL CHEMISTS SOCIETY. AOCS Cd 12b-92 - Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society: Fats, Oils and Lipid Related Analytical Methods. Champaign, USA, AOCS, 2009.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D7545 - 09 Standard Test Method for Oxidation Stability of Middle Distillate Fuels - Rapid

Small Scale Oxidation Test (RSSOT)., 2009.

BARROS, A. O. et al. Antioxidant and hepatoprotective activities of *Libidibia ferrea* bark and fruit extracts. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 6, n. 11, p. 1-6, 2014.

BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, v. 28, n. 1, p. 25-30, 1995.

CAETANO, K. DOS S. et al. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 16, n. March, p. 138-147, 2018.

CHAI, J. et al. The intelligent delivery systems for bioactive compounds in foods: Physicochemical and physiological conditions, absorption mechanisms, obstacles and responsive strategies. *Trends in Food Science and Technology*, v. 78, n. 1, p. 144-154, 2018.

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. 1-9, 2015.

DE FREITAS, T. B. et al. Antioxidants extraction from Pinheiro (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) coats and application to zein films. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 15, n. April, p. 28-34, 2018.

DELFIAN, M.; KENARI, R. E.; SAHARI, M. A. Evaluation of antioxidant activity of loquat fruit (*Eriobotrya japonica* Lindl.) skin and the feasibility of their application to improve the oxidative stability of soybean oil. *Journal of Food Science and Technology*, v. 53, n. 5, p. 2244-2252, 2016.

FAVERO, D. et al. Obtenção de poliols de óleo de soja por meio de alcoólise assistida por micro-ondas. 14<sup>a</sup> Congresso Brasileiro de Polímeros. Anais...guas de Lindóia, SP: 2017

FERREIRA, M. R. A.; SOARES, L. A. L. *Libidibia ferrea* (Mart. ex Tul.) L. P. Queiroz: A review of the biological activities and phytochemical composition. *Journal of Medicinal Plants Research*, v. 9, n. 2, p. 140-150, 2015.

KADAM, D. et al. An investigation on the effect of polyphenolic extracts of *Nigella sativa* seedcake on physicochemical properties of chitosan-based films. *Carbohydrate Polymers*, v. 192, n. 1, p. 347-355, 2018.

KAUR, D.; SOGI, D. S.; WANI, A. A. Oxidative stability of soybean triacylglycerol using carotenoids and  $\gamma$ -tocopherol. *International Journal of Food Properties*, v. 18, n. 12, p. 2605-2613, 2015.

KIM, S.; BAEK, S. K.; SONG, K. BIN. Physical and antioxidant properties of alginate films prepared from *Sargassum fulvellum* with black chokeberry extract. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 18, n. July, p. 157-163, 2018.

KOBAYASHI, Y. T. DA S. et al. Avaliação fitoquímica e potencial cicatrizante do extrato etanólico dos frutos de *Jucá* (*Libidibia ferrea*) em ratos Wistar. *Braz. J. Vet. Res. Anim. Sci.*, v. 52, n. 1, p. 34-40, 2015.

LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C. et al. Reducing oxidation of foods through antioxidant active packaging based on ethyl vinyl alcohol and natural flavonoids. *Packaging and*

Technology and Science, v. 25, n. 1, p. 457-466, 2012.

MIR, S. A. et al. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. *Trends in Food Science and Technology*, v. 80, n. 1, p. 141-154, 2018.

MURTA VALLE, M. L.; LEONARDO, R. S.; DWECK, J. Comparative study of biodiesel oxidation stability using Rancimat, PetroOXY, and low P-DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 116, n. 1, p. 113-118, 2014.

NASCIMENTO, P. et al. Antioxidant and antimicrobial properties of ethanolic extract of *Libidibia ferrea* pods. *Revista Fitos*, v. 9, n. 3, p. 207-216, 2015.

OLIVEIRA, G. P. et al. Atividade antimicrobiana in vitro de extratos da casca do caule e da vagem de *Libidibia ferrea* L. frente a microrganismos da cavidade bucal. *Revista Fitos*, v. 8, n. 2, p. 73-160, 2013.

PAVIA, D. L. et al. *Introduction to Spectroscopy* v. 5, p. 15 - 102, 2015.

PORTO, P. DA S. et al. The phenolic compounds and the antioxidant potential of infusion of herbs from the Brazilian Amazonian region. *Food Research International*, v. 53, n. 2, p. 875-881, 2013.

RASID, N. A. M. et al. Rheological, functional and antioxidant properties of films forming solution and active gelatin films incorporated with *Centella asiatica* (L.) urban extract. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 18, n. October, p. 115-124, 2018.

RIBEIRO-SANTOS, R. et al. Use of essential oils in active food packaging: Recent advances and future trends. *Trends in Food Science and Technology*, v. 61, n. 1, p. 132-140, 2017.

ROSSI, J. A. J.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. *American Journal of Enology and Viticulture*, v. 16, p. 144-158, 1965.

SANTANA, M. C. C. B. DE et al. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. *Ciência Rural*, v. 43, n. 3, p. 544-550, 2013.

VARGAS, C. G. et al. Comparative study on the properties of films based on red rice (*Oryza glaberrima*) flour and starch. *Food Hydrocolloids*, v. 65, p. 96-106, 2017.

VEIGA-SANTOS, P. et al. Coffee-cocoa additives for bio-based antioxidant packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 18, n. January, p. 37-41, 2018.

YANG, Y. et al. Rosemary extract can be used as a synthetic antioxidant to improve vegetable oil oxidative stability. *Industrial Crops and Products*, v. 80, p. 141-147, 2016.

---

CONSIDERAÇÕES FINAIS  
E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

¿ A caracterização da farinha do fruto e da casca do caule do jucá indicaram o potencial deste vegetal como ingrediente para indústria de produtos alimentícios, que requer baixa retenção de água e de gordura, para melhorar as características sensoriais como, crocância, aumentar a sensação e a retenção do sabor do produto. Os antinutricionais detectados não desestimulam a sua aplicação tecnológica, visto que estudos apontam a ação desses compostos benéficamente, como antioxidantes.

¿ O fruto e a casca do caule do jucá podem ser usados como bioaditivo antioxidantes, incorporados a material polimérico de polissacarídeos e plastificantes, formando um filme estável com um tempo de vida útil de 180 dias e que apresenta uma elevada atividade antioxidante, durante este período de monitoramento.

¿ Os filmes biodegradáveis desenvolvidos apresentaram características requeridas para serem utilizados como embalagem ativa antioxidante de produtos lipídicos.

## SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A área dos bioplásticos é um assunto que vem ganhando destaque cada vez mais acentuado na mídia e mais pesquisas estão sendo realizadas com o intuito de se obter novos materiais que sejam de fontes renováveis, para resolver alguns problemas atuais. Nesse sentido, sugere-se a continuidade deste trabalho com o objetivo de explorar alguns aspectos que não foram abordados como:

¿ Elaborar hidrogéis hemocompatíveis para tratamento de feridas e sistemas de liberação de drogas;

¿ Desenvolver pesquisas que viabilizem a sua utilização como material ativo, para o combate ao mosquito *Aedes Aegypti*;

¿ Realizar testes que aumente a resistência do material frente à umidade através de modificações do amido.





## APNDICE A

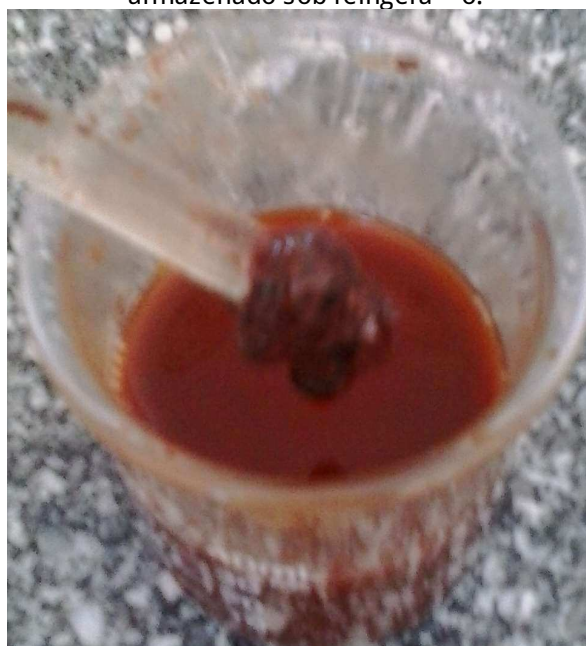
Ilustrações da etapa experimental.

Figura 1 – Extrato hidroalcoólico da casca do caule do jucó no dia da extração.



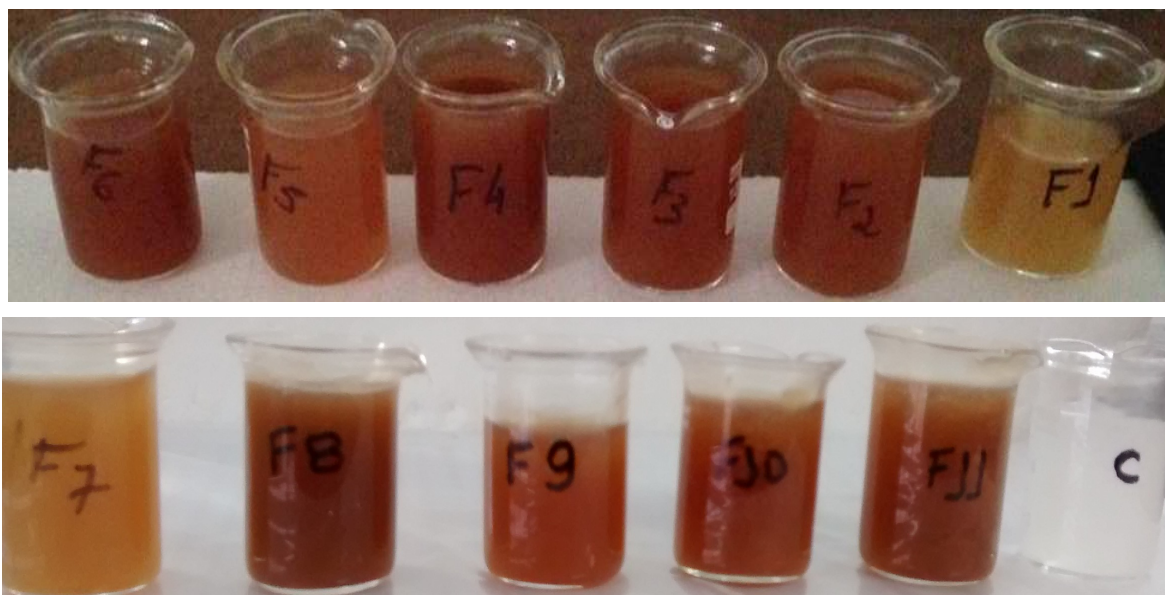
Fonte: Próprio autor

Figura 2 – Processo de degradação do extrato hidroalcoólico do fruto do jucó armazenado sob refrigeração.



Fonte: Próprio autor

Figura 3 - Soluções filmogênicas de amido de mandioca, pectina, sacarose, açúcar invertido e extratos do jucá como antioxidantes.



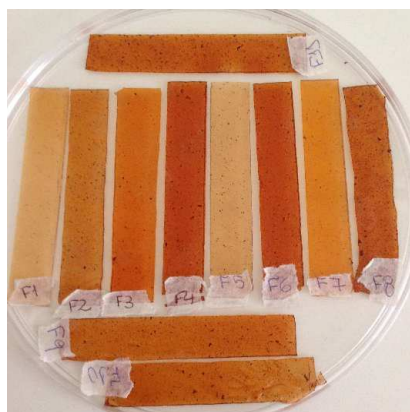
Fonte: Próprio autor

Figura 4 - Processo de produção do filme por casting



Fonte: Próprio autor

Figura 5 - Testes preliminares: Filmes produzidos com bioaditivos em pectina e barbatimã.



Fonte: Próprio autor

Figura 6 - Testes preliminares: Problemas encontrados em filmes com barbatimã e sem pectina.



Fonte: Próprio autor

Figura 7 - Testes preliminares: Filme sem plastificantes (sacarose e açúcar invertido)



Fonte: Próprio autor

Figura 8 - Grades de armazenamento das embalagens ativas



Fonte: Próprio autor

Figura 9 - Teste da embalagem no PetroOXY (Condição: 24h, 50°C e 700kPa)



Fonte: Próprio autor

Figura 10: Embalagens ativas com 180 dias de armazenamento.



Fonte: Próprio autor

Figura 11 - Óleo de soja com 180 dias de armazenamento.



Fonte: Próprio autor

## APNDICE B

Trabalhos publicados no III ETDR e I ENAG.

III Encontro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional  
I Simpósio de Ciência e Tecnologia  
João Pessoa, PB. 21 a 23 de outubro de 2015.

## RESUMO - III ETDR

ANÁLISE DO TEOR DE COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DE TOMILHO (*Thymus vulgaris*), CHÉ-PRETO (*Camellia sinensis*) E UNHA DE GATO (*Uncaria tomentosa*)

Grisi, Cristiani, V.B.<sup>1</sup>; Nascimento, Malanna, K.G.<sup>2</sup>; Araújo, Gilmar, T.<sup>3</sup>; Cordeiro, Angela, M.T.M.<sup>4,5\*</sup>

<sup>1</sup>Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB, Brasil.

<sup>2</sup>Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, CT, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia Química, CCT, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande-PB Brasil.

<sup>4</sup>Departamento de Tecnologia de Alimentos, CTDR, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB, Brasil.

<sup>5</sup>Pesquisadora IDEP, UFPB, João Pessoa-PB, Brasil

\*[atribuzycordeiro@gmail.com](mailto:atribuzycordeiro@gmail.com)

As regiões Norte-Nordeste possuem elevado potencial em pesquisas que envolvem espécies vegetais, que possuem biocompostos, em especial os compostos fenólicos, responsáveis pela expressiva ação antioxidante. As reações de oxidação ocorrem naturalmente nos alimentos, provocando entre outros fatores, perda do valor nutritivo e mudanças nas propriedades organolépticas do produto. Por este motivo a comunidade científica tem interesse em descobrir aditivos antioxidantes naturais oriundos de vegetais ricos em compostos fenólicos para retardar reações de oxidação nos alimentos. Este trabalho investigou o potencial antioxidante dos extratos de três espécies vegetais, a partir das folhas de tomilho

(*Thymus vulgaris*) e chá-preto (*Camellia sinensis*) e o caule de unha de gato (*Uncaria tomentosa*). As amostras foram adquiridas em mercado local e, os extratos vegetais foram obtidos por diferentes solventes, água 100% (V/V), etanol 100% (V/V) e etanol/água 50% (V/V), nas proporções de 1:10, sob agitação constante a 180 rpm, a 40°C, por 2 horas. Em seguida, o extrato foi concentrado, em estufa com circulação forçada de ar, armazenado a 5°C, sob o abrigo de luz, para análises posteriores. Os extratos vegetais foram analisados por métodos espectrofotométricos, utilizando UV-vis, da marca Shimadzu, modelo UV-2550. O teor de fenólicos totais foi determinado utilizando o reagente Folin-Ciocalteu (ROSSI; SINGLETON, 1965), e a atividade antioxidante avaliada pelo método de sequestro de radicais livres DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazila), de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995). Os extratos vegetais, obtidos com solução hidroalcoólica, apresentaram os maiores rendimentos e também a maior extração de compostos fenólicos, quando comparado com outros solventes, exceto o tomilho que apresentou maior rendimento em água 100%, apresentando também o menor teor de fenólicos totais. O teor de fenólicos totais variou de 53,49 a 199,51 mg EAG/g de extrato, representados pelos extratos de tomilho em água 100% e unha de gato em etanol/água 50%, respectivamente. A atividade antioxidante total variou de 20,07 a 94,29%, nos extratos de tomilho em água 100% e unha de gato em etanol 100%, respectivamente. A partir deste estudo possibilitou-se determinar a tendência decrescente da atividade antioxidante total das três espécies vegetais, obtidas pelos diferentes solventes: unha de gato em etanol 100% > chá-preto em solução etanol/água 50% > tomilho em etanol 100% e solução etanol/água 50%. Contudo, dentre os extratos estudados a unha de gato apresentou melhores resultados em termos de rendimento quantitativo, compostos fenólicos e atividade antioxidante total, sendo recomendado seu uso como agente antioxidante natural para aplicação na indústria de alimentos.

**PALAVRAS-CHAVE:** extratos vegetais; compostos fenólicos; antioxidantes.





## INTRODUÇÃO

O Brasil tem um grande potencial para pesquisa com espécies vegetais, pois detém a maior e mais rica biodiversidade do planeta. O interesse da comunidade científica foi despertado em relação ao potencial de informações ecológicas, fisiológicas, bioquímicas e genéticas que o país apresenta, além do claro da possibilidade de novas descobertas de produtos biológicos (INPA, 2009). As regiões Norte e Nordeste possuem um grande potencial a ser explorado como fornecedora de biocompostos com elevada atividade antioxidante, em particular os compostos fenólicos, devido a diversos fatores ambientais. Alguns estudos etnobotânicos têm registrado o conhecimento tradicional sobre plantas medicinais, visando correlacionar o saber cultural e o científico (SILVA et al. 2014).

Plantas (caules, cascas, sementes, flores e folhas) são fontes de compostos bioativos com atividade antioxidante e podem conter uma grande variedade de moléculas capazes de sequestrar radicais livres, dentre estes estão os compostos fenólicos (ácidos fenólicos, flavonoides, quinonas, cumarinas, lignanas, estilbenos, taninos), alguns compostos nitrogenados (alcalóides, aminas, betalainas), vitaminas, terpenóides (incluindo carotenoides), e alguns outros metabolitos endógenos (CAI et al., 2004).

Os compostos fenólicos são considerados um dos mais importantes grupos de compostos bioativos estudados como aditivo antioxidante, seus mecanismos de ação consistem na habilidade de sequestrar espécies reativas de oxigênio e quelar íons metálicos (MONTEIRO et al., 2007).

Os radicais livres podem ter sua ação bloqueada ou retardada por substâncias antioxidantes, as quais podem ser naturais e sintéticas. Nas sintéticas, estão incluídos o BHA (butil-hidroxi-anisol), BHT (butilhidroxi-tolueno) e terc-hidroxi-quinona (TBHQ), comumente utilizados em alimentos contendo lipídios, porém apresentam problemas de segurança e toxicidade. Sendo assim, as pesquisas têm se voltado no sentido de encontrar produtos naturais com potencial ação antioxidante que possam substituí-los, ou serem usados em associação (BURDA; OLESZEK, 2011)

Na busca de alimentos ricos em compostos fenólicos e conseqüentemente com alta atividade antioxidante, originados de fonte naturais, a indústria alimentícia

Justifica-se a utilização dos benefícios do caule (entrecasca e casca), da folha, da vagem, da raiz, do fruto e da semente do barbatimão (MS; ANVISA, 2014), do jucá e da urtiga branca (ARAÚJO et al., 2008), bem como do hibisco, tanto de suas folhas quanto do cálice, que é a parte da corola composta pelas pétalas de intensa coloração vermelha (GUINDANI et al., 2014), como alimentos funcionais, mas pouco se encontra na literatura sobre a utilização destes como aditivo antioxidante natural.

Este trabalho tem o objetivo de avaliar a atividade antioxidante através do teor de fenólicos totais (método de Folin-Ciocalteu) e da capacidade antioxidante (DPPH<sup>•</sup>), bem como o rendimento de extração do barbatimão, jucá, hibisco e urtiga branca, em soluções etanólicas, aquosas e hidroalcoólicas.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS E REAGENTES

Os padrões de Ácido Gálico e DPPH<sup>•</sup> (2,2- difenil-1-picril-hidrazila) foram adquiridos junto a Sigma-Aldrich, o reagente Folin-Ciocalteu da Merck, o Carbonato de Sódio e o BHT (Butil Hidroxitolueno Puro) da Vetec Química Fina Ltda, e o Etanol da Quimex.

Os materiais vegetais utilizados para preparação dos extratos foram os cálices do hibisco (*Hibiscus sabdariffa*) e os caules do barbatimão (*Stryphnodendron barbatimam* Mart.), do jucá (*Caesalpinia ferrea* Mart. Ex Tul.) e da urtiga branca (*Lamium album* L.), adquiridos nos centros comerciais da Paraíba.

### MÉTODOS

#### - Elaboração dos extratos vegetais e cálculo do rendimento

Os cálices do hibisco e os caules do barbatimão, jucá e urtiga branca foram secos em estufa com circulação de ar forçada, a 40 °C por 24 horas, e em seguida triturados em um multiprocessador. Os compostos fenólicos foram extraídos utilizando 5 g de amostra seca, colocadas em erlenmeyers e adicionando-se 50 mL

de solvente (1:10). Os solventes utilizados foram etanol e água, nas seguintes proporções, etanol 100%(v/v), água 100% (v/v) e etanol/água 50 % (v/v). O tempo de extração utilizado foi de 2 horas mantendo-se sob agitação constante a 180rpm, 40°C. Posteriormente, a solução foi filtrada, para remoção do material vegetal utilizando-se bomba a vácuo e o extrato resultante foi pesado e em seguida concentrado através de estufa com circulação de ar forçada, 40 °C, por 18 horas. Com os extratos concentrados foram realizadas as pesagens para o cálculo do rendimento da extração e em seguida, foram armazenados 4°C, ao abrigo da luz, para posterior avaliação da atividade antioxidante (NASCIMENTO et al., 2015). A porcentagem de rendimento dos extratos após a raspagem foi calculada  $R (\%) = (1 - (A_i - A_f) / A_i) \times 100$ , onde  $A_i$  = Amostra inicial antes de concentrá-la e  $A_f$  = Amostra final depois da eliminação dos solventes.

#### - Teor de fenólicos totais (TFT)

O potencial antioxidante dos extratos vegetais foi investigado através da determinação do teor de fenólicos totais, pelo método Folin-Ciocalteu (ROSSI; SINGLETON, 1965), com algumas modificações, em triplicata. Todos os extratos foram suspensos em etanol a uma concentração de 5 mg/mL. Aliquotas de 50 µL das amostras de extrato foram misturadas com 60 µL do reagente Folin-Ciocalteu, 180 µL da solução de carbonato de sódio 15% e em seguida diluídos em água destilada até 3mL de volume final. Após 30min, em estufa de circulação de ar, 45°C, a absorbância foi medida a 760nm em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV- 75 - 2550 e a quantificação feita através de uma curva com padrão externo, obtida através de diluições de uma solução padrão de ácido gálico (de 1,0 a 20 mg/L). Os resultados foram expressos em mg de ácido gálico (EAG)/g de extrato.

#### - Avaliação da atividade antioxidante total (AAT)

A capacidade antioxidante dos extratos foi investigada através da aplicação dos ensaios DPPH, de acordo com Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com modificações, em triplicata. A investigação da atividade antioxidante do extrato com etanol, água e hidroalcoólicos foi realizada pelo método fotométrico, in vitro, do radical livre estável 2,2-difenil-1-picril-hidrazila (DPPH<sup>•</sup>), utilizando como controle

positivo o BHT. O método consiste no monitoramento do consumo do radical livre DPPH pelas amostras, através do decréscimo da medida de absorvência. Alíquotas de 20 µL das amostras foram adicionadas a 280 µL de etanol, em seguida foram diluídos com solução de DPPH até 3mL de volume final, para então serem incubadas em temperatura ambiente por 30 minutos. A leitura da absorvência de cada amostra foi realizada a 517nm em espectrofotômetro Shimadzu, modelo UV-vis 2550, utilizando cela de quartzo com 1 cm de caminho óptico. A porcentagem de atividade antioxidante total (% AAT) foi calculada pela fórmula:  $\% \text{ AAT} = (A_0 - A) / A_0 \times 100$ , em que  $A_0$  é a absorvência do DPPH (controle) e  $A$  é a absorvência da amostra mais DPPH em etanol.

#### - Análise Estatística

Os resultados foram analisados pela variância dos dados, sendo a comparação entre as médias, efetuada pelo teste de Tukey ao nível de 5% de probabilidade. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa ASSISTAT Versão 7.7 beta (pt).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A extração de compostos em material vegetal é influenciada pela sua natureza química, bem como a presença de substâncias interferentes, já que, extratos de material vegetal são sempre uma mistura de diferentes classes de compostos fenólicos que são solúveis no sistema de solvente utilizado. Em sua grande maioria o uso de uma solução hidroalcoólica parece oferecer resultados satisfatórios para este processo (SOUZA, 2008 e GUINDANI et al., 2014), como visto na tabela 1, onde o jurema e o hibisco apresentaram um maior rendimento em solvente hidroalcoólico na proporção 50% (v/v). O mesmo resultado não foi visto para o barbatimão e a urtiga branca que apresentaram um maior rendimento em etanol e em água, respectivamente. O extrato hidroalcoólico de jurema apresentou o maior rendimento quando comparado aos demais extratos nos diferentes solventes. O barbatimão em etanol e o hibisco em solvente hidroalcoólico não tiveram diferença

significativa de acordo com o teste Tukey ( $p < 0,05$ ). A urtiga branca apresentou um menor rendimento em todos os solventes quando comparada aos demais extratos.

O teor de fenólicos totais (TFT) dos quatro extratos vegetais em diferentes solventes, avaliados pelo método Folin-Ciocalteu, expressos em mg equivalente de ácido gálico (EAG) / g de extrato, apresentou uma variação de 227,49 a 2,10 a 0,00 a 0,00, nesta ordem, Barbatimão\_HidroAlcoólico > Juca\_HidroAlcoólico > Juca\_Etanol > Juca\_Égua > Barbatimão\_Etanol > Barbatimão\_Égua > Hibisco\_HidroAlcoólico > Hibisco\_Etanol > Hibisco\_Égua > Urtiga Branca\_HidroAlcoólico > Urtiga Branca\_Égua > Urtiga Branca\_Etanol. Um fator relevante observado foi que o barbatimão em etanol apresentou um maior rendimento em termos quantitativo, mas o mesmo não foi observado em termos de teor de compostos fenólicos quando comparado ao barbatimão em solução hidroalcoólica. O jucá demonstrou os maiores valores tanto em termos de rendimento quantitativo como em termos de fenólicos totais em solvente hidroalcoólico. O barbatimão e o jucá em solvente hidroalcoólico apresentaram os maiores teores de compostos fenólicos, porém não apresentaram diferença significativa entre eles, quando comparados com o hibisco e a urtiga branca em diferentes solventes, de acordo com o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) (Tabela 1).

Atividade antioxidante total (%) dos extratos apresentadas na tabela 1, variou de 93,92 a 0,26 a 0,00 a 0,00, na seguinte ordem, Barbatimão\_Égua > Juca\_Etanol > Barbatimão\_Etanol > Juca\_Égua > Juca\_HidroAlcoólico > Barbatimão\_HidroAlcoólico > Hibisco\_HidroAlcoólico > Hibisco\_Etanol > Hibisco\_Égua > Urtiga Branca\_HidroAlcoólico > Urtiga Branca\_Égua > Urtiga Branca\_Etanol, resultados semelhantes foram encontrados por Goes et al. (2010) e por Senger et al. (2013) para o barbatimão. Analisando os extratos vegetais em relação aos diferentes solventes, observou-se que o jucá não teve diferença significativa em termos de AAT, mas o mesmo não foi visto para os demais extratos. O barbatimão e o jucá não tiveram diferença significativa quando comparados entre si em diferentes solventes, de acordo com o teste Tukey ( $p < 0,05$ ), apesar de terem apresentado os maiores resultados em relação ao hibisco e a urtiga branca. Resultados semelhantes foram encontrados por Cordeiro (2013), utilizando apenas etanol como solvente. Quando comparados com antioxidantes sintéticos, como BHT e Trolox, os mesmos apresentaram resultados equivalentes. A capacidade

antioxidante da urtiga branca em etanol n<sup>o</sup> foi identificada devido ao seu baixo rendimento, de apenas 3%.

Tabela 1 - Resultados das Análises - Os valores foram expressos como a média da duplicata e o desvio padrão. As amostras que contêm as mesmas letras nas colunas do lado direito, n<sup>o</sup> apresentaram diferença estatística ( $p < 0,05$ ), de acordo com o teste Tukey.

Extratos	Solventes	Rendimento (%)	TFT (mg EAG/g)	AAT (%)
Juca	Etanol	63% <sup>cG</sup>	218,76 ± 1,82 <sup>abAB</sup>	93,74 ± 0,00 <sup>aA</sup>
	Ξgua	87% <sup>bD</sup>	209,22 ± 1,70 <sup>bBC</sup>	93,19 ± 0,52 <sup>aA</sup>
	Hidroalcoólico	96% <sup>aA</sup>	219,87 ± 3,37 <sup>aA</sup>	93,00 ± 0,26 <sup>aA</sup>
Barbatim <sup>o</sup>	Etanol	93% <sup>aB</sup>	206,70 ± 0,43 <sup>bC</sup>	93,55 ± 0,00 <sup>abA</sup>
	Ξgua	84% <sup>cE</sup>	188,20 ± 1,70 <sup>cD</sup>	93,92 ± 0,26 <sup>aA</sup>
	Hidroalcoólico	89% <sup>bC</sup>	227,49 ± 2,20 <sup>aA</sup>	92,91 ± 0,13 <sup>bA</sup>
Hibisco	Etanol	75% <sup>bF</sup>	19,99 ± 0,09 <sup>aEF</sup>	18,78 ± 0,26 <sup>aB</sup>
	Ξgua	45% <sup>cH</sup>	15,83 ± 1,12 <sup>aEF</sup>	13,90 ± 0,13 <sup>bC</sup>
	Hidroalcoólico	93% <sup>aB</sup>	22,13 ± 2,77 <sup>aE</sup>	19,06 ± 0,39 <sup>aB</sup>
Urtiga Branca	Etanol	3% <sup>cL</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>cH</sup>	0,00 ± 0,00 <sup>cE</sup>
	Ξgua	28% <sup>aI</sup>	1,72 ± 0,03 <sup>bGH</sup>	0,64 ± 0,13 <sup>bE</sup>
	Hidroalcoólico	10% <sup>bJ</sup>	11,62 ± 0,57 <sup>aFG</sup>	5,99 ± 0,39 <sup>aD</sup>

\*Letras minúscula: diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre os solventes na mesma fonte vegetal.

\*\*Letras maiúscula: diferença estatística ( $p < 0,05$ ) entre as fontes vegetais em diferentes solventes.

Fonte: Elaboração dos autores.

## CONCLUSÕES

Os extratos de barbatim<sup>o</sup> e juc<sup>o</sup> recomendados como compostos bioativos com a<sup>o</sup> antioxidante, por terem apresentado os melhores resultados em termos de rendimento quantitativo, teor de fenólicos totais e atividade antioxidante. Estudos s<sup>o</sup> necessários para avaliar o hibisco e a urtiga branca com outros solventes de forma a otimizar a extra<sup>o</sup>, já que os mesmos apresentaram potencial como antioxidante.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a Capes pelo o apoio financeiro do experimento e pelas bolsas de estudo.

## REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, T. A. S. et al. A new approach to study medicinal plants with tannins and flavonoids contents from the local knowledge. *Journal Ethnopharmacology Brazilian* v.9, n.3, p. 209-215, 2008.
- BENZIE, I. F. F. Evolution of dietary antioxidants, *Comparative Biochemistry and Physiology a - Molecular & Integrative Physiology*, v. 136, p. 113-126, 2003.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M. E.; BERSET, C. Use of free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*, v. 28, n.1, p.25-30, 1995.
- BURDA, S.; OLESZEK, W. Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v.49, p.2774, 2011.
- CAI, Y.; LUO, Q.; SUN, M.; CORKE, H. Antioxidant activity and phenolic compounds of 112 traditional Chinese medicinal plants associated with anticancer. *Life Sciences*, v. 74, p. 2157 - 2184, 2004.
- CORDEIRO, A. M. T. M. Desenvolvimento de bioativos antioxidantes para otimização da estabilidade oxidativa de Aléos comestíveis. 2013. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2013.
- GOES, J. A. et al., Extrato de Flores de *Allamanda cathartica* L. como Potencial Fito complexo Antioxidante. Anais do 24º Congresso Brasileiro de Cosmetologia, São Paulo, 2010.
- GUINDANI, M. et al., Estudo do processo de extração dos compostos fenólicos e antocianinas totais do *Hibiscus Sabdariffa*. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - XX COBEQ, Florianópolis, 2014.
- INPA - Instituto Nacional de Pesquisas na Amazônia, Jan. 2009. Disponível em: <[http://projetos.inpa.gov.br/ctpetro/pg\\_noticias.php?vID=107](http://projetos.inpa.gov.br/ctpetro/pg_noticias.php?vID=107)> Acesso em: 29/09/2015.
- Ministério da Saúde e ANVISA, Monografia da Espécie *Stryphnodendron adstringens* (MART.) Coville (Barbatimão). Fonte do Recurso: 20K5 (DAF/SC/CTIE/MS)/2012, Brasília, 2014.
- MONTEIRO, M et al., Chlorogenic acid compounds from coffee are differentially absorbed metabolized in humans. *Nutrition*. v.37, p. 2196-2201, 2007.
- NASCIMENTO, M. K. G. et al., Análise de compostos fenólicos e atividade antioxidante de Unha de Gato (*Uncaria tomentosa*), Chá Preto (*Camellia sinensis* (L.) Kutntze) e Tomilho (*Thymus vulgaris*). III Encontro de Tecnologia e Desenvolvimento Regional, João Pessoa, 2015.



ROSSI, J. A. J.; SINGLETON, V. L. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic phosphotungstic acid reagents. American Journal of Enology and Viticulture, v.16, p.144-158, 1965.

SILVA, S et al., Conhecimento e uso de plantas medicinais em uma comunidade rural no município de Cuitegi, Paraíba, Nordeste do Brasil. Gaia Scientia, 8(1):248-265, 2014

SENGER G. et al., Determinação da atividade antioxidante, antifúngica, antibacteriana e identificação de compostos fenólicos de extratos de diversas variedades de plantas visando sua incorporação na produção de cosméticos: resultados preliminares. Mostra Nacional de Iniciação Científica e Tecnológica Interdisciplinar - VI MICTI, Camboriú, 2013.

SOUZA, J. B. A. S. P. Atividade Biológica de derivados do Óleo de Café: Efeito antioxidante e antiinflamatório. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Controle de Qualidade. Universidade do Porto. Porto, 2008.

## APNDICE C

Depósitos de Patente.

**Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT****Número do Processo:** BR 10 2019 001421 0**Dados do Pedido****Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** PROCESSO DE OBTENÇÃO E USO DA FARINHA DA CASCA DO CAULE E DO FRUTO DO JUCÁ Libidibia ferrea

**Resumo:** A presente invenção propicia à elaboração e processamento de farinhas obtidas do fruto e da casca do caule do jucá (Libidibia ferrea), encontrado na região nordeste do Brasil. O diferencial dessa invenção está baseado na fabricação de um produto inédito, natural, de sabor agradável, sem adição de conservantes e aromatizantes, com elevado teor carboidratos e minerais, a fim de atender aos consumidores que buscam uma alimentação saudável. A metodologia desenvolvida na elaboração da invenção é simples e de baixo custo, facilmente produzida por indústrias, cooperativas e pequenas empresas, sendo utilizada facilmente pela indústria alimentícia, em substituição a farinhas tradicionais, com intuito de enriquecer novas formulações e proporcionar crocância em produtos fritos. Além disso, a invenção disponibiliza uma opção para o aproveitamento de um vegetal subutilizado, agregando valor e promovendo geração de renda, principalmente para agricultura familiar, uma vez que este vegetal cresce de maneira espontânea.

**Figura a publicar:** 1



## Pedido nacional de Invenção, Modelo de Utilidade, Certificado de Adição de Invenção e entrada na fase nacional do PCT

Número do Processo: BR 10 2019 001418 0

### Dados do Pedido

---

**Natureza Patente:** 10 - Patente de Invenção (PI)

**Título da Invenção ou Modelo de Utilidade (54):** PROCESSO DE OBTENÇÃO DE MATERIAL POLIMÉRICO ATIVO CONTENDO EXTRATOS DE JUCÁ Libidibia ferrea COMO ADITIVO NATURAL

**Resumo:** A presente invenção trata do processo de obtenção de material biodegradável e bioativo à base de amido de mandioca, pectina, sacarose, açúcar invertido e extratos de jucá, podendo estar na forma de filme flexível, película, (micro e nano) cápsula e micro-encapsulado, com aplicação na área de alimentos e cosmética. O diferencial dessa invenção está baseado na fabricação de um produto inédito, natural, comestível e biodegradável, a fim de atender os consumidores que buscam equilíbrio entre segurança dos alimentos e meio ambiente. A metodologia desenvolvida na elaboração da invenção é simples e de baixo custo, facilmente produzida por indústrias, cooperativas e pequenas empresas. Mais especificamente, o material proposto na presente invenção pode ser utilizado como revestimento, embalagem comestível, filme bioativo, biofilme e embalagem ativa, contendo conservante natural com propriedades antioxidantes, apresentando significativo caráter satisfatório ao controle da degradação oxidativa em produtos lipídicos. Além de apresentar-se como material biodegradável ativo alternativo para substituir os ativos sintéticos, por não deixar resíduos tóxicos e não causar danos ao meio ambiente, promovendo aumento na vida de prateleira, com menores taxas de conservantes no produto embalado.

**Figura a publicar:** 1