

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS ATIVOS
PARA CONTROLE DE OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM
CASTANHAS-DO-BRASIL (*Bertholletia excelsa* Bonpl.).

Mestranda: Jessyca Pinheiro da Silva
Orientadora: Dr^a. Katiuchia Pereira Takeuchi
Coorientadores Internos: Dr^a. Mariana Buranelo Egea
Dr^a. Geovana Rocha Plácido
Coorientador Externo: Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos

Rio Verde- Goiás
Agosto – 2019

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS ATIVOS
PARA CONTROLE DE OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM
CASTANHAS-DO-BRASIL (*Bertholletia excelsa* Bonpl.).

Mestranda: Jessyca Pinheiro da Silva
Orientadora: Dr^a. Katiuchia Pereira Takeuchi
Coorientadores Internos: Dr^a. Mariana Buranelo Egea
Dr^a. Geovana Rocha Plácido
Coorientador Externo: Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos

Dissertação apresentada ao Instituto Federal de
Educação, Ciência e Tecnologia Goiano Campus
Rio Verde como parte das exigências do
Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de
Alimentos para obtenção do título de mestre.

Rio Verde- Goiás
Agosto – 2019

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

SS1586
f
SILVA, JESSYCA PINHEIRO DA
FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS ATIVOS PARA
CONTROLE DE OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM CASTANHAS-DO-BRASIL
(Bertholletia excelsa Bonpl.). / JESSYCA PINHEIRO DA
SILVA;orientadora Katiuchia Pereira Takeuchi. -- Rio
Verde, 2019.
87 p.

Dissertação (em Mestrado em Tecnologia de
Alimentos) -- Instituto Federal Goiano, Campus Rio
Verde, 2019.

1. filmes comestíveis. 2. revestimentos ativos. 3.
embalagens para alimentos. 4. oxidação lipídica. 5.
antioxidantes. I. Takeuchi, Katiuchia Pereira,
orient. II. Título.



Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano
Sistema Integrado de Bibliotecas

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES
TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO**

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Jessyca Pinheiro da Silva

Matrícula: 2017202330740030

Título do Trabalho: Filmes e revestimentos comestíveis ativos para controle de oxidação lipídica em castanhas-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.).

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: O trabalho apresenta potencial para solicitação de pedido de patente, visto que tem 1) novidade inventiva; 2) suficiência descritiva e 3) aplicabilidade industrial. Tanto a formulação quanto o processo de aplicação do revestimento comestível têm potencial de aplicação industrial e os resultados apresentaram efetivo retardamento das reações de oxidação lipídica.

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 01/11/2020.

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais incluídos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.



Rio Verde-GO, 04/11/2019.

Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO – CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS ATIVOS
PARA CONTROLE DE OXIDAÇÃO LIPÍDICA EM
CASTANHAS-DO-BRASIL (*Bertholletia excelsa* Bonpl.)

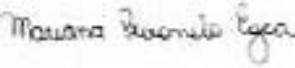
Autora: Jessyca Pinheiro da Silva
Orientadora: Katiuchia Pereira Takeuchi

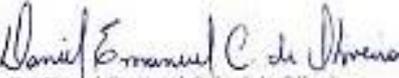
TITULAÇÃO: Mestre em Tecnologia de Alimentos – Área de Concentração
em Tecnologia e Processamento de Alimentos.

APROVADA em 30 de agosto de 2019.


Dr^a. Cassia Cristina Fernandes Alves
Avaliadora externa
IF Goiano/Rio Verde


Dr^a. Carolina Rocha Plácido
Avaliadora interna
IF Goiano/Rio Verde


Dr^a. Mariana Buranelo Egea
Avaliadora interna
IF Goiano/Rio Verde


Dr. Daniel Emanuel Cabral de Oliveira
Avaliador interno
IF Goiano/Iporá


Dr^a. Katiuchia Pereira Takeuchi
Presidente da banca
UFMT

AGRADECIMENTOS

Pai! Agradeço primeiramente a Deus, Pai todo poderoso, pela vida, pelas bênçãos recebidas, pela saúde e garra em estudar, pela família que tanto me apoia e que de tanto abduquei de convivência durante esse período de estudo. Obrigada Deus por tudo, tudo, tudo! Agradeço por ser meus olhos e minha direção em todos os momentos, por me guiar e me levar pelos melhores caminhos. A Ele toda honra e toda Glória, amém!

Mãezinha! Agradeço a ti Nossa Senhora que esteve sempre comigo, rogando por mim, acolhendo, abraçando em seu manto sagrado, concedendo proteção e acalento em cada momento difícil que passei. Obrigada Mãezinha pelo amor incondicional de sempre!

Pai e Mãe, presente divino de Deus descender de vocês! Obrigada Deus por eles!! Agradeço imensamente a eles, minha família, por todo apoio nessa trajetória. Meu sustento, minha base, Pai e Mãe, vocês são meu “tudo”, minha razão em existir, meu motivo de querer prosseguir e ser alguém melhor, a vocês que não tiveram essa oportunidade que tive aqui, a vocês dedico tudo o que consegui. Amo incondicionalmente vocês!

Ao meu amor! Renã, meu muito obrigada por todo apoio, por toda dedicação e companheirismo, por todas as noites e todos os finais de semana me ajudando com a realização da pesquisa, orientando em momentos em que pensei desistir, você foi fundamental para realização deste trabalho também... Imensamente grata a Deus por me conceder dividir uma vida com uma pessoa tão maravilhosa como você! Te amo!

Ah, os avós, tem coisa mais maravilhosa que os avós? Se existe ainda não conheci. Aos meus avós, que tanto foram privados do meu convívio, peço desculpas por não conseguir estar com vocês nos almoços de finais de semana, nos aniversários que faltei, obrigada por orarem tanto por mim e torcerem sempre pra que tudo desse certo. Amo muito vocês, e quero curtir muitos e muitos finais de semana de agora em diante com vocês, prometo!

Como é bela arte de orientar! Agradeço de todo meu coração à minha Orientadora, Katiuchia P. Takeuchi, Kathi, mãe científica, obrigada por todo carinho, por toda atenção, por todo empenho na realização desta pesquisa, por todo esforço e comprometimento, você que mesmo de longe sempre se fez tão presente. Obrigada não apenas pelas orientações, mas também pelos sermões, e conselhos diversos. Sem você nada seria realizado. Conseguimos!! Esse título é nosso!

A minha coorientadora, Mariana Buranelo Egea, mamis científica, agradeço por me acolher de braços abertos em sua equipe e em seu Laboratório. Seu apoio foi fundamental nesta trajetória que não foi nada fácil... Todo ensinamento, todas as dicas, toda paciência dedicada, toda bronca, todo incentivo. Mari, obrigada de coração!

A minha coorientadora também, Geovana Rocha Plácido, obrigada por todo apoio e dedicação na realização deste projeto, pelo suporte, e pela amizade. Agradeço de todo coração!!

Ao meu coorientador externo, Leonardo Gomes de Vasconcelos, agradeço todo apoio na realização deste projeto. Muito obrigada!

Ao IFGoiano, agradeço pela oportunidade em realizar o Mestrado, pela infraestrutura ofertada, por todo conhecimento proporcionado, obrigada! Aos Laboratórios parceiros, LabBBio (IFGoiano), Biotecnologia (IFGoiano), Central Analítica (IFGoiano), Pós-colheita (IFGoiano), LabMulti (UFG), CRTI (UFG), pelo excelentíssimo trabalho realizado por ambos, fundamental para obtenção dos resultados da pesquisa.

Agradeço a FAPEG pela concessão da bolsa de estudos nível Mestrado (Chamada 003/2018, Processo N°: 2018 1026 7000 501) fundamental para o desenvolvimento deste estudo. Agradeço também à *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001*, por todo apoio na realização da pesquisa e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos.

As agências de fomento FAPEMAT e CNPq, pelo financiamento do projeto de pesquisa, nas Chamada MCTI/CNPQ/Universal 14/2014, Processo: 445648/2014-7, com verba de R\$ 26.834,00 e Edital Universal FAPEMAT N° 005-2015, Processo N°. 222927/2015, com verba de R\$ 49.910,12.

A minha parceira de jornada, minha irmã de alma, minha amiga Tainara... Obrigada amiga pela parceria de sempre. Por dividir comigo não apenas momentos de felizes, mas também momentos difíceis, que não conseguiria suportar sem seu apoio. Ao meu amigo irmão Richard, (Dr. Richard), a quem tenho profundo respeito e tamanha admiração, muito obrigada por todo apoio e todo incentivo!!

Dani, minha lindona, que prazer foi conhecer você!! Uma das preciosidades desse mestrado. Obrigada Dani, por todo apoio também, por todo suporte e toda ajuda. Jeiza, minha querida! Que prazer foi conhecer você! Obrigada minha querida, por todo apoio, por todo companheirismo. Isabelly, que prazer conhecer você também! Você será uma profissional e tanto Isa!! Te admiro muito... Obrigada por toda ajuda e dedicação.

Aos demais amigos e colegas, obrigada a cada um, que de forma ou outra, compartilharam esses momentos comigo, contribuíram cada um a sua forma para realização deste trabalho. Maior felicidade poder dividir esses momentos com vocês!
Obrigada!!

Aos meus filhos pets, obrigada por suportarem minha ausência momentânea e aguardarem a mamãe terminar tudo isso, para podermos voltar a nossa vida normal...
Mamãe ama demais vocês!!

BIOGRAFIA DA AUTORA

Jessyca Pinheiro da Silva, nasceu em Santa Helena de Goiás, Estado de Goiás, no dia 06 de novembro de 1991. Filha de João Darc da Silva e Joana Darc Feitosa Pinheiro da Silva. Engenheira de Alimentos formada pelo Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde (2016), e Técnica de Segurança no Trabalho formada pela mesma Instituição em (2015). Durante a graduação foi bolsista de iniciação científica, modalidade PIVIC e posteriormente PIBIC, nas áreas de Química de Produtos Naturais de 2013 à 2015 e de Microbiologia e Segurança dos Alimentos de 2015 a 2016. Foi estagiária dos Laboratórios de Microbiologia de Alimentos e Laboratório de Frutas e Hortaliças da Instituição de (2014 – 2016). Em seu trabalho de conclusão de curso da graduação desenvolveu filmes com propriedades antimicrobianas, que posteriormente resultou em premiação em Congresso Científico.

Em setembro de 2017, foi admitida no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde, a nível Mestrado Profissional. Durante o mestrado foi bolsista da Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de Goiás (FAPEG), participou de atividades dos Laboratórios de Biocompostos e Bioprocessos (LabBBio) e Biotecnologia, ambos do Instituto Federal Goiano Campus Rio Verde, conseguiu seu primeiro emprego na área de sua formação atuando no Controle e Garantia de Qualidade da Indústria de Alimentos Ourolac (Distrito de Ouroana, Rio Verde - Goiás), e executou seu projeto de Mestrado de desenvolvimento de filmes e revestimentos comestíveis sob a orientação da Professora Dra. Katiuchia Pereira Takeuchi.

ÍNDICE

ÍNDICE	viii
RESUMO	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 FILMES COMESTÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS	3
2.2 OXIDAÇÃO LIPÍDICA	5
2.3 ANTIOXIDANTES ALIMENTARES.....	5
2.4 TOCOFERÓIS.....	7
2.5 CASTANHA-DO-BRASIL	8
2.6 FILMES DE DESINTEGRAÇÃO ORAL	10
REFERÊNCIAS	12
OBJETIVOS	16
GERAL.....	16
ESPECÍFICOS.....	16
CAPÍTULO I	17
RESUMO	17
CHAPTER 1	18
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. METODOLOGIA	20
2.1 MATERIAL	20
2.2 ENSAIOS PRELIMINARES	20
2.3 ELABORAÇÃO DOS FILMES	21
2.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MEV)	23
2.4 TEOR DE ÁGUA	23
2.5 SOLUBILIDADE	23

2.6 ESPESSURA	24
2.7 GRAMATURA	24
2.8 PROPRIEDADES ÓPTICAS	24
2.8.1 Cor	24
2.8.2 Opacidade	25
2.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO	26
2.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO	26
2.11 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	27
2.12 COMPOSTOS FENÓLICOS	28
2.13 PROPRIEDADES BIOATIVAS	28
2.13.1 Atividade de eliminação radical DPPH	28
2.13.2 Atividade de eliminação radical ABTS	29
2.14 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	29
2.15 BIODEGRADABILIDADE	30
2.16 ANÁLISE ESTATÍSTICA	30
3. RESULTADOS	31
3.1 ENSAIOS PRELIMINARES	31
3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	31
3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS	33
3.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS	35
3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS	37
3.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA	40
3.7 PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES	42
3.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	44
3.9 BIODEGRADABILIDADE	45
4. CONCLUSÕES	48
5. REFERÊNCIAS	48
CAPÍTULO II	51
RESUMO	51
CHAPTER 2	52
ABSTRACT	52
1. INTRODUÇÃO	53
2. METODOLOGIA	54
2.1 MATERIAIS	54
2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	54

2.3 ESTABILIDADE FÍSICA DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	55
2.3.1 Estabilidade em Centrifugação	55
2.3.2 Índice de Cremeação	55
2.4 CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DE RADICAIS LIVRES DPPH DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	56
2.5 CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DE RADICAIS LIVRES ABTS DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	56
2.7 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	57
2.8 PARÂMETROS DE COR DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	58
2.9 REVESTIMENTO DAS SEMENTES OLEAGINOSAS	59
2.10 PERDA DE MASSA DAS SEMENTES REVESTIDAS	60
2.11 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS SEMENTES REVESTIDAS ...	60
2.12 ESTABILIDADE DOS ÓLEOS DAS SEMENTES REVESTIDAS	61
2.12.1 Índice de peróxidos	61
2.12.2 Dienos conjugados	62
2.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA	62
3. RESULTADOS	64
3.1 ESTABILIDADE FÍSICA DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	64
3.1.1 Estabilidade por Centrifugação.....	64
3.1.2 Índice de Cremeação	65
3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS	66
3.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	67
3.4 PARÂMETROS DE COR DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS	72
3.5 PERDA DE MASSA DAS CASTANHAS-DO-BRASIL REVESTIDAS	73
3.6 ESTABILIDADE DOS ÓLEOS DAS CASTANHAS-DO-BRASIL REVESTIDAS	75
3.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS CASTANHAS REVESTIDAS ..	80
4. CONCLUSÕES	83
5. REFERÊNCIAS	84
CONCLUSÃO GERAL	87

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO I

Figura 1 - Fluxograma de preparação dos filmes	22
Figura 2 - Esquematização do sistema de permeação ao vapor de água utilizado.	27
Figura 3 - Análise de biodegradabilidade de filmes comestíveis ativos à base de carboximetilcelulose com adição de tocoferol.	30
Figura 4 - Micrografias das superfícies dos filmes biodegradáveis à base carboximetilcelulose com ampliações de 500 vezes: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).	32
Figura 5- Estruturas químicas tocoferóis (Azzi, 2019).....	33
Figura 6 - Valores de força máxima (a) e Deformação (b) em perfuração para filmes ativos biodegradáveis de CMC.....	39
Figura 7 - Espectros de FT-IR para os diferentes filmes de CMC.	44
Figura 8 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no dia inicial de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).	46
Figura 9 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no 1º dia de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).	46
Figura 10 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no 2º dia de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).	47
Figura 11 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no 7º dia de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).	47

CAPÍTULO II

Figura 1- Fluxograma do processo de revestimento comestível ativo das castanhas.....	59
Figura 2 - Imagens das soluções filmogênicas após teste de centrifugação.	64
Figura 3 - Imagens das soluções filmogênicas ao 7º dia do teste de cremeação.	65
Figura 4- - Estruturas químicas tocoferóis (Azzi, 2019)	67
Figura 5 – Varredura de frequência das soluções de revestimento à base de CMC analisadas a 25°C (a, c, e) e a 40°C (b, d, f).	68
Figura 6 - - Efeito da temperatura no módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b), módulo complexo (c), viscosidade complexa (d), índice de consistência (e) e índice de comportamento (f) das soluções formadoras de revestimento à base de CMC analisadas em duas diferentes temperaturas 25°C e 40°C.....	69
Figura 7 - Curvas para tensão de cisalhamento a 25°C (a) e a 40°C (b); viscosidade a 25°C (c) e a 25°C (d) e valores de viscosidade aparente (e) para diferentes taxas de	

deformação e gráfico para viscosidade aparente das soluções formadoras de revestimento à base de CMC.....	71
Figura 8 – Curvas de perda de massa para as castanhas inteiras e castanhas quebradas.	73
Figura 9 - Curvas de evolução de oxidação lipídica após 1, 14 e 18 dias para o índice de peróxido (a) e dienos conjugados (b) para castanhas inteiras e quebradas ou com injúrias.	78
Figura 10- Força máxima em cisalhamento (A), energia em cisalhamento (B) e deformação (C) para as castanhas inteiras.....	80
Figura 11 - Força máxima em punção, energia em punção e deformação para as castanhas inteiras (A, B e C, respectivamente), e Força máxima em punção, energia em punção e deformação para as castanhas quebradas (A, B e C, respectivamente).	82

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela 1- Teor de água, solubilidade, espessura e gramatura dos filmes biodegradáveis.....	34
Tabela 2- Parâmetros cor e opacidade dos filmes ativos biodegradáveis à base de carboximetilcelulose.....	35
Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos filmes ativos biodegradáveis à base de carboximetilcelulose.....	37
Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água para as diferentes formulações de filmes biodegradáveis de CMC	41
Tabela 5- Atividades antioxidantes e compostos fenólicos totais para as diferentes formulações de filmes.....	42

CAPÍTULO II

Tabela 1 - Atividades antioxidantes e compostos fenólicos totais para as soluções filmogênicas	66
Tabela 2 – Resultados para os parâmetros de cor das soluções de revestimento pelo Sistema CIELab.....	72
Tabela 3 - Parâmetros da Equação 1 obtidos para os diferentes tratamentos de revestimentos.....	74
Tabela 4 - Índice de Peróxidos (IP) e conteúdo de Dienos Conjugados (DC) para os óleos extraídos das castanhas revestidas durante o período de armazenamento.....	76

LISTA DE SÍMBOLOS, SIGLAS, ABREVIACÕES E UNIDADES

CMC - carboximetilcelulose
TC - tocoferol
FDOs – Filmes de desintegração oral
TTVA – taxa de transmissão de vapor de água
PVA – permeabilidade ao vapor de água
IP – índice de peróxidos
DC – dienos conjugados
DPPH - 2,2-difenil-1- picril-hidrazil
ABTS - 2,2'-azino-bis
ATR – reflexão total atenuada
FT-IR - infravermelho com transformada de Fourier
o/w – óleo em água
G' – módulo de energia armazenada
G'' – módulo de energia dissipada
MC - metilcelulose
mEq – miliequivalente
ROS – substâncias reativas de oxigênio

RESUMO

SILVA, JESSYCA PINHEIRO DA. Instituto Federal Goiano – Campus Rio Verde – GO. Agosto de 2019. **Filmes e revestimentos comestíveis ativos para controle de oxidação lipídica em castanhas-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.)**. Orientadora: Prof^a. Dr^a. Katiuchia Pereira Takeuchi. Co-orientadores: Prof^a. Dr^a. Mariana Buranelo Egea, Prof^a. Dr^a. Geovana Rocha Plácido e Prof. Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) possui elevado teor de ácidos graxos insaturados, sendo suscetíveis à perda de qualidade relacionada ao desencadeamento de processos oxidativos dos lipídios. O uso de revestimentos comestíveis adicionados de compostos antioxidantes, além da proteção das sementes oleaginosas à oxidação lipídica, também trará benefícios para a saúde humana, pela elevada área de superfície de contato para absorção dos antioxidantes na cavidade bucal. Tendo em vista as vantagens que podem ser oferecidas pela aplicação de revestimentos para alimentos, o presente trabalho teve como objetivo elaborar filmes de carboximetilcelulose adicionados de tocoferóis e revestir castanha-do-Brasil com as mesmas soluções filmogênicas utilizadas para elaboração dos filmes. Foram determinadas as propriedades físicas, mecânicas, antioxidantes, propriedades de barreira, microestrutura superficial e biodegradabilidade dos filmes. Os filmes com melhores resultados para as propriedades analisadas tiveram suas formulações utilizadas como revestimentos aplicados às castanha-do-Brasil. As sementes revestidas foram analisadas quanto a perda de massa e grau de oxidação por índice de peróxidos, teor de dienos conjugados. Foram obtidos filmes comestíveis com boas propriedades tecnológicas, boa aparência e propriedades mecânicas, óticas e de barreira. O revestimento T4, adição de 0,25% de tocoferóis (vitamina E) na solução filmogênica, promoveu maior estabilidade à oxidação lipídica às castanha-do-Brasil inteira, e não alterou as propriedades mecânicas (textura) e perda de massa, sendo assim considerado o melhor tratamento estudado.

Palavras-chave: filmes comestíveis; revestimentos ativos; embalagens para alimentos; antioxidantes; oxidação lipídica; barreira ao vapor de água

ABSTRACT

SILVA, JESSYCA PINHEIRO DA. **Active edible films and coatings for lipidic oxidation control in Brazil nuts (*Bertholletia excelsa* Bonpl.)**. 2019. Dissertation presented as part of the requirements to obtain a master's degree in the Postgraduate Program - *Stricto sensu* in Food Technology of the Goiano Federal Institute of Education, Science and Technology - Rio Verde Campus.

Brazil nuts (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) have a high content of unsaturated fatty acids, being susceptible to quality loss related to the triggering of lipid oxidative processes. The use of edible coatings such as oral disintegrating films (ODF) added with antioxidant compounds, in addition of protecting oilseeds from lipid oxidation, will also benefit human health due to the high contact surface area for antioxidant absorption in buccal cavity. Given the advantages that can be offered by the ODFs application as food coatings, the present study aimed to develop a technological solution to minimize lipid oxidation in Brazil nuts. Oral disintegration films based on carboxymethylcellulose were added with tocopherols, forming an emulsion. Physical, mechanical, antioxidant, barrier properties, surface microstructure and biodegradability of the films were determined. Initially, the films were evaluated as a model system, produced by casting method, to facilitate the understanding and comparison between the performances of filmogenic solutions and films. Later the films with better results for analyzed properties had their formulations used as edible coatings in the form of ODFs applied to Brazil nuts. The coated seeds were analyzed for mass loss, oxidation degree by peroxide index and conjugated diene content. Edible films with good technological properties, good appearance and mechanical, optical and barrier properties were obtained. The T4 coating, with 0.25% tocopherols (vitamin E) addition in the filmogenic solution, promoted greater stability to lipid oxidation in whole Brazil nuts, and did not change the mechanical properties (texture) and mass loss, thus considered the best treatment studied.

Keywords: edible coating; active coatings; food packaging; antioxidants; lipid oxidation; water vapor barrier

1. INTRODUÇÃO

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.), assim como o açaí (fruto), erva-mate, babaçu (amêndoa), pinhão (semente), pequi (fruto) são produtos do extrativismo vegetal não madeireiro (IBGE, 2018). A utilização desse tipo de produto como alternativa econômica em meio à exploração madeireira predatória colabora para a sustentabilidade (RÊGO, 2014). O beneficiamento e a comercialização dos produtos florestais não madeireiros contribuem para melhorias na renda das famílias envolvidas.

A castanha-do-Brasil é constituída por aproximadamente 65% de lipídios (em sua maioria ácidos graxos insaturados), 14% de proteínas, 8% de fibras dietéticas e 6% de carboidratos (KLUCZKOVSKI; MARTINS, 2016). Seu alto conteúdo lipídico a torna muito suscetível a reações de oxidação.

A castanha-do-Brasil é estocada durante longos períodos, seja para consumo no mercado interno brasileiro, beneficiamento ou durante a exportação para o mercado externo como no caso das castanhas. Logo, suas características sensoriais e nutricionais devem ser preservadas.

O controle da oxidação é um importante desafio para a indústria processadora de castanhas-do-Brasil, uma vez que durante o descascamento e o beneficiamento as amêndoas ficam expostas a fatores desencadeadores de oxidação (ZAJDENWERG et al., 2011). Um produto de qualidade promove maior competitividade no mercado e gera melhor rentabilidade para os extrativistas.

Numerosos esforços têm sido realizados para encontrar uma maneira eficaz de evitar a oxidação e prolongar a vida útil dos alimentos. Filmes e revestimentos comestíveis incorporados com compostos antioxidantes naturais têm grande potencial para manter a qualidade dos alimentos e minimizar as perdas de sua qualidade nutricional (HROMIŠ et al., 2015; MORADI et al., 2012; TONGNUANCHAN; BENJAKUL; PRODPRAN, 2012).

Em virtude das vantagens que podem ser oferecidas pela utilização de filmes e/ou revestimentos para alimentos, o presente trabalho teve como objetivo uma solução tecnológica para os problemas ocasionados por oxidação lipídica em castanhas-do-Brasil em parceria com a Cooperativa Mista de Guariba (COMIGUA) localizada no distrito de Guariba, Colniza, Mato Grosso, visando agregação de valor a esses produtos, maior estabilidade e qualidade nutricional e maior competitividade no mercado.

Para tanto, foram elaborados filmes comestíveis incorporados com antioxidantes e estes filmes foram estudados quanto as suas propriedades tecnológicas, e castanhas-do-Brasil, inteiras e injuriadas durante processo de beneficiamento na Cooperativa, foram revestidas com as mesmas soluções filmogênicas utilizadas na elaboração dos filmes comestíveis a fim de se avaliar os efeitos do revestimento na oxidação dos lipídeos das castanhas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FILMES COMESTÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS

Durante o processo de mistura das matérias-primas na preparação de filmes comestíveis e soluções de revestimento, compostos ativos podem ser incorporados para serem liberados de forma controlada nos alimentos, caracterizando-se como sistemas de embalagens ativas (CAMPOS; GERSCHENSON; FLORES, 2011; PASCALL; LIN, 2013). Estes compostos ativos incluem os antioxidantes, aromatizantes, agentes antimicrobianos, nutrientes e pigmentos. Nestes casos, os grupos funcionais do material comestível seriam ligados aos aditivos dentro da matriz polimérica do material (PASCALL; LIN, 2013).

Os materiais de embalagem mais comuns são atualmente produzidos a partir de combustíveis fósseis e são praticamente não degradáveis, uma condição que proporciona o aumento da poluição ambiental (LIANG et al., 2017).

Hoje em dia, devido aos problemas com degradabilidade dos materiais de embalagem sintética, há crescente interesse de pesquisa em recursos naturais para produzir filmes biodegradáveis (RAZAVI; MOHAMMAD AMINI; ZAHEDI, 2015).

Esse interesse está relacionado à crescente demanda por parte do consumidor por produtos de qualidade (segurança nutricional e microbiológica dos alimentos) e ao aumento da conscientização sobre questões ambientais.

A exploração de novos tipos de embalagem de base biológica, como filmes comestíveis e filmes biodegradáveis obtidos a partir de fontes renováveis, resolveria, em certa medida, o problema dos resíduos ambientais (NORONHA et al., 2014).

O desenvolvimento de embalagens com materiais ativos com propriedades que estendem o prazo de validade e a segurança dos alimentos embalados é nos dias de hoje uma das atividades de pesquisa mais desafiadoras (NGUYEN VAN LONG; JOLY; DANTIGNY, 2016).

O uso de biopolímeros naturais como materiais biodegradáveis para embalagens tem algumas desvantagens em relação aos materiais sintéticos, incluindo maior permeabilidade ao gás ou ao vapor de água e menores propriedades mecânicas em comparação com materiais sintéticos (ROMERO-BASTIDA et al., 2018).

Esses estudos se concentraram principalmente no desenvolvimento de filmes comestíveis e na melhoria de suas características para exercer as principais características que são desejadas dos materiais sintéticos convencionais, como alta resistência mecânica,

maciez, leveza, transparência, resistência à água e assim por diante (RAZAVI; MOHAMMAD AMINI; ZAHEDI, 2015).

As principais alternativas potenciais aos plásticos, que são estudadas extensivamente, são biopolímeros, incluindo polissacarídeos, proteínas e lipídios. Com base na diversidade, disponibilidade e características únicas, muitos esforços têm sido dedicados ao estudo da formação e caracterização de filmes comestíveis a partir de hidrocoloides de diferentes fontes com estruturas químicas diversas (RAZAVI; MOHAMMAD AMINI; ZAHEDI, 2015).

Proteínas, polissacarídeos e lipídios são os componentes de filmes comestíveis (XU et al., 2019).

Filmes à base de proteínas e polissacarídeos têm boas propriedades mecânicas e de barreira a gases, mas são pobres em relação a permeabilidade ao vapor de água (OTONI et al., 2016). Por outro lado, filmes à base de lipídios têm boas propriedades de barreira à água. A combinação desses materiais na forma de emulsões pode garantir que os filmes produzidos a partir deles sejam capazes de atender aos requisitos da indústria de embalagens para alimentos (GUL et al., 2018), como atender a qualidade e estender o *shelf-life* (vida útil) dos alimentos.

Filmes comestíveis como embalagens de alimentos pode ser vantajoso devido biocompatibilidade e durabilidade ambiental prolongada, economicamente viáveis, boas propriedades de barreira aos gases e por serem veículos de outros aditivos alimentares, como vitaminas, agentes antimicrobianos e antioxidantes (ELSABEE; ABDU, 2013; KHAZAEI et al., 2014).

A oxidação é uma das principais causas de deterioração de alimentos e muitas vezes resulta na perda de nutrientes e na geração de aromas desagradáveis, e foi comumente verificada como as reações entre os componentes nutricionais dos alimentos e o oxigênio atmosférico (PRIYADARSHI et al., 2018).

No processo de formação dos revestimentos e filmes, uma camada fina de material comestível pode ser revestida diretamente a um alimento, nomeados então de revestimentos, ou pode ser formada como um filme e utilizada como invólucro alimentar, nomeados filmes, sem alterar os ingredientes originais ou o método de processamento.

2.2 OXIDAÇÃO LIPÍDICA

A oxidação lipídica pode ser descrita geralmente como processo pelo qual oxidantes, como radicais livres, atacam lipídios contendo ligações duplas carbono-carbono, especialmente ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs) (AYALA; MUÑOZ; ARGÜELLES, 2014).

A oxidação lipídica pode ocorrer durante a fabricação, armazenamento, distribuição e até mesmo durante o preparo dos alimentos. A oxidação de lipídios diminui a qualidade nutricional dos alimentos e também é a reação responsável pela formação de odor e sabor de ranço (SILVA, 2014). Os lipídios podem ser oxidados por diferentes caminhos: termo-oxidação, foto-oxidação ou auto-oxidação (RAMALHO; JORGE, 2006).

O processo de oxidação lipídica (processo catalítico) tem início quando o oxigênio ataca as ligações duplas do ácido graxo, e com a remoção de um átomo de hidrogênio forma um radical lipídico $L\bullet$ que, em contato com o oxigênio, mais uma vez forma o radical peróxil lipídico ($LOO\bullet$). Todo o processo tem impacto nas propriedades sensoriais do alimento tornando seu sabor rançoso, reduzindo a cor, alterando a sua textura, reduzindo seu valor nutricional e formando compostos tóxicos (AYALA; MUÑOZ; ARGÜELLES, 2014; BAINES; SEAL, 2012; CHEN et al., 1998).

2.3 ANTIOXIDANTES ALIMENTARES

A estabilidade dos ácidos graxos insaturados (AGIs) presentes nos alimentos é um grande problema por causa da presença de ligações duplas, que são suscetíveis à oxidação, levando à perda de nutrição e até mesmo resultando em efeitos colaterais. (WANG et al., 2018).

Uma das abordagens mais comuns para evitar ou retardar a oxidação lipídica é a incorporação de compostos antioxidantes. Os antioxidantes podem atuar por meio de diversos mecanismos, incluindo desativação de radicais livres, supressão de pró-oxidantes e controle de substratos de oxidação (KISHK; ELSHESHETAWY, 2013).

Normalmente, os antioxidantes sintéticos, como BHT, BHA, TBHQ e propilgalato (PG), têm sido usados para controlar a oxidação lipídica e por serem mais econômicos que os naturais (LI et al., 2014). No entanto, o uso desses antioxidantes sintéticos tem efeitos negativos na saúde humana. Além disso, sua degradação térmica e

destilação a vapor ocorrem em elevadas temperaturas pela alta volatilidade (KWON; KO; SHIN, 2015; LI et al., 2014).

A oxidação, a formação de radicais livres e as reações de eliminação ocorrem tanto no corpo humano, como também em todos os organismos vivos e sistemas biológicos. Assim, com os alimentos não é diferente e processos de auto-oxidação, peroxidação lipídica e outros tipos de oxidação são extremamente comuns (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2018).

Os antioxidantes alimentares são utilizados para evitar, entre outros, a auto-oxidação e oxidação dos alimentos, estabilizando os lipídios e outros compostos alimentares, evitando a cascata de reações oxidativas, mas também interrompendo essas reações quando elas não podem ser evitadas (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2018). Estes antioxidantes agem doando hidrogênio para os radicais livres de lipídios retardando a peroxidação lipídica.

Os antioxidantes alimentares, adicionados aos alimentos, têm a mesma missão que os antioxidantes endógenos do corpo humano, de proteger os alimentos contra esses ataques, conservando suas propriedades organolépticas, de textura e de garantir a segurança de consumo (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2018).

Estudos têm sido conduzidos em ervas e especiarias contendo compostos antioxidantes. Os tocoferóis são um dos mais importantes antioxidantes fenólicos naturais encontrados nos óleos de origem vegetal em concentrações pequenas e que melhoram sua estabilidade oxidativa. Estes compostos são derivados de um anel aromático de 6-cromanol com uma cadeia lateral saturada e hidrofóbica e são usados como mistura de diferentes tocoferóis α , β , γ e δ em muitos tipos de alimentos (SEPPANEN; SONG; SAARI CSALLANY, 2010).

O grupo tocoferol permitido pela EFSA, Autoridade Europeia para a Segurança dos Alimentos, abrange três das quatro tocoferóis, α -, β e γ -tocoferol, bem como um extrato rico em tocoferol, sendo δ -tocoferol o único que não pode ser usado como um aditivo isolado em alimentos, podendo apenas ser usado em combinação com os demais (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2018).

Recentemente, vários antioxidantes naturais como α -tocoferol (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2012) e compostos fenólicos (FENG et al., 2017) têm sido utilizados em filmes de alimentos. O principal objetivo do uso de tocoferóis são os alimentos com grande quantidade de lipídios, uma vez que são os antioxidantes lipofílicos mais potentes.

Os tocoferóis têm um comportamento sinérgico muito importante com o ácido ascórbico, no qual o ácido ascórbico regenera tocoferóis, mas também com carotenoides, e ambos são regenerados pelo outro coantioxidante, embora seja preferida a regeneração de carotenoides pelos tocoferóis (CAROCHO; MORALES; FERREIRA, 2018).

2.4 TOCOFERÓIS

Para superar problemas de oxidação, a aplicação de filmes e revestimentos comestíveis tem sido realizada. O uso de agentes antioxidantes em produtos alimentícios pode ser uma abordagem promissora, estendendo a vida de prateleira do produto ao retardar processos de oxidação (BONILLA et al., 2012).

Os tocoferóis funcionam como um antioxidante de quebra de cadeia que impede a propagação de reações de radicais livres. A forma mais naturalmente abundante é o α -tocoferol (TC), que é também o mais biologicamente ativo e mais biodisponível. Seu papel antioxidante baseia-se na formação de um radical α -tocoferoxil altamente estável pela perda de um hidrogênio fenólico (LIANG; TREMBLAY-HÉBERT; SUBIRADE, 2011).

Quatro tocoferóis (α -, β -, γ - e δ -Tocoferol) são sintetizados em tecidos vegetais. A diferença química entre os diferentes tocoferóis consiste no número e posição dos grupos metil do anel cromanol. Os α - e δ - tocoferóis têm três e uma posição metilada, respectivamente, não podendo ser chamados isômeros e não são isômeros com as formas β - e γ . Sendo apenas as formas β - e γ são isômeros, com o anel cromanol metilado em dois átomos de carbono (AZZI, 2018).

A evidência *in vitro* da função dos tocoferóis como antioxidante eliminador de radicais peroxílicos e inibidora da peroxidação lipídica está bem documentada (NIKI, 2014).

A propriedade antioxidante é atribuída ao grupo hidroxila do anel aromático, que doa hidrogênio para neutralizar os radicais livres ou espécies reativas de oxigênio (ERO). Em soluções homogêneas e ensaios *in vitro*, as taxas de reação entre os diferentes tipos de tocoferóis dependem amplamente do número de grupos metil no anel cromanol. A atividade antioxidante das formas α , β e γ tocoferol é semelhante, exceto o δ -tocoferol que possui atividade mais fraca, quando testada (PEH et al., 2016).

O mecanismo antioxidante dos tocoferóis poderia ser resumido da seguinte forma: eles são capazes de extinguir os radicais lipídicos e regenerar as moléculas lipídicas, seguido pela produção de um radical de tocoferil semiquinona que pode formar uma

molécula de tocoferil quinona estável e uma molécula de tocoferol regenerada (NIMSE; PAL, 2015).

O β -tocoferol possui propriedades antioxidantes semelhantes ao α -tocoferol. O γ -tocoferol é fornecido com propriedades anti-inflamatórias (AZZI, 2018).

Em variação com α -tocoferol e γ -tocoferol, o δ -tocoferol é responsável por uma resposta pró-inflamatória promovida por espécies reativas de oxigênio (ELISIA; KITTS, 2013).

O α -tocoferol é geralmente combinado com um catalisador que aumenta sua atividade antioxidante pela reação não enzimática entre o oxigênio e o metal de transição seguido pela eliminação de radicais livres pelo tocoferol. Alguns catalisadores comumente usados incluem cobre, ferro (II), manganês e cobalto. Também é relatado que o ácido ascórbico recicla o α -tocoferol do radical livre tocoferoxil em bicamadas lipídicas, em micelas (MAY; QU; MENDIRATTA, 1998) e também em lipoproteínas de baixa densidade (KAGAN et al., 1992).

A utilização do α -tocoferol em embalagens para alimentos tem sido aplicada também na forma encapsulada e/ou incorporada diretamente na embalagem, visando degradação lenta e também maior tempo de liberação do composto ativo nos alimentos. DI MAIO et al. (2014) aplicaram diretamente em filmes de ácido polilático. SCARFATO et al. (2017) encapsularam α -tocoferol em micropartículas de ácido polilático (PLA). α -tocoferol incorporados em filmes foram utilizados para prolongar a vida de peixes de salmão por BARBOSA-PEREIRA et al. (2013). SHOKRI; EHSANI (2017) revestiram filés de Pike-Perch com filmes de soro de leite incorporados com tocoferóis. NORONHA et al. (2014) incorporaram α -tocoferol em nanocápsulas em filmes de metilcelulose.

2.5 CASTANHA-DO-BRASIL

As castanheiras podem crescer até 60 m de altura e 100-180 cm de diâmetro e são normalmente encontrados em bosques de 50 a 100 indivíduos, conhecidos como *castanhais* (ROCKWELL et al., 2015). Em condições naturais as castanheiras iniciam sua produção de frutos entre 73 e 93 anos de idade, e alcançam produção máxima aos 240 anos (SCHÖNGART et al., 2015).

A castanha-do-Brasil (*Bertholletia excelsa*, H. B. K.), uma planta da família das Lecythidaceae, nativa da Floresta Amazônica, é distribuída geograficamente em áreas adjacentes no Brasil, Bolívia e Peru (KLUCZKOVSKI; MARTINS, 2016). Comumente conhecida como castanha-do-pará, a partir do decreto de lei nº 51.209, de 18 de setembro

de 1961, ficou conhecida como castanha-do-Brasil, para efeitos do comércio exterior (BRASIL, 1961).

Em termos botânicos, a castanha-do-Brasil comestível é a semente de um fruto que leva em média 14 meses para amadurecer e possui casca dura e lenhosa, pesa até dois quilos e contém entre oito e vinte sementes triangulares de até 2 cm de largura e 5 cm de comprimento (CARDOSO et al., 2017).

A castanha-do-Brasil é grande fonte de vitamina E, compostos bioativos e outros micronutrientes, como fitoesteróis, tocoferóis, e compostos fenólicos. A castanha-do-Brasil também contém numerosos minerais, como selênio, cálcio, magnésio, fósforo e potássio. Entre os nutrientes biodisponíveis estão as proteínas vegetais com alta digestibilidade e aminoácidos sulfurados, metionina e cisteína. Também possui alto conteúdo de lipídios (acima de 60%), sendo a proporção de ácidos graxos saturados, monoinsaturados e poli-insaturados de 25:41:34 respectivamente (KLUCZKOVSKI; MARTINS, 2016).

Devido ao elevado conteúdo lipídico de suas amêndoas, a oxidação lipídica é uma das principais causas de alterações nas características sensoriais e nutricionais destes produtos. Cerca de 70% dos lipídios destas amêndoas são ácidos graxos monoinsaturados (ácido oleico) e poli-insaturados (linoleico e linolênico), excelentes para a saúde, apesar de serem sensíveis à oxidação pela presença de duplas ligações. Logo o desenvolvimento de tecnologias para controle da reação de oxidação se torna necessário.

A castanha-do-Brasil é consumida mundialmente pelo seu alto teor de proteínas, lipídios e carboidratos, bem como ao alto conteúdo de selênio (Se) (STOCKLER-PINTO et al., 2015). As proteínas de sua amêndoa são proteínas de alto valor biológico e possuem todos os aminoácidos essenciais, e também é importante fonte de fibras, vitaminas e minerais (SILVA, 2014). O selênio é um micronutriente essencial que possui capacidade antioxidante e auxilia em diferentes processos fisiológicos, como modulação do sistema imunológico, desintoxicação de metais pesados e xenobióticos e regulação do hormônio tireoidiano (ROMAN; JITARU; BARBANTE, 2014).

No Brasil, a castanha-do-Brasil esteve entre os produtos com maior valor de produção extrativista vegetal não madeireira em 2018, seu valor da produção total foi de R\$ 130,9 milhões, correspondendo ao aumento de 35,4% em relação a produção de 2017 (IBGE, 2018).

AGUIAR (2014) afirma que, pode ser vantajoso para as empresas brasileiras ganhar participação no mercado de castanha-do-Brasil sem casca, pois o Brasil pode ser

mais competitivo nas exportações de castanha-do-Brasil exportando castanhas sem casca. O produto sem casca poderia ser exportado por um preço até seis vezes maior que o preço do produto com casca, ganhando mais espaço no mercado internacional e trazendo maior renda e desenvolvimento para seu território, inclusive para as comunidades extrativistas que dependem das castanhas para seu sustento (AGUIAR, 2014).

2.6 FILMES DE DESINTEGRAÇÃO ORAL

Os filmes de desintegração oral, também conhecidos por filmes orodispersíveis, são formas relativamente novas de dosagens de medicamentos, que ganharam popularidade nos últimos anos (HOFFMANN; BREITENBACH; BREITKREUTZ, 2011; IRFAN et al., 2016; SLAVKOVA; BREITKREUTZ, 2015).

Os filmes de desintegração oral (FDOs) são películas finas, preparadas a partir de polímeros hidrofílicos, produzidas para rápida dissolução em contato com a saliva e liberação de componentes ativos na cavidade bucal (LIEW; TAN; PEH, 2012; NAGAR; CHAUHAN; YASI, 2011).

Quando o composto ativo é absorvido na cavidade oral, evita-se passagem pelo trato gastrointestinal evitando a degradação das variações de pH e ação de enzimas, garantindo assim as vantagens de maior estabilidade aos componentes e aumento de sua biodisponibilidade (DAVE; SHAH; PATEL, 2014).

Dentre os polímeros hidrofílicos empregados em filmes de desintegração oral estão os derivados de celulose, entre eles a carboximetilcelulose (CMC) (IRFAN et al., 2016).

A carboximetilcelulose (CMC) é uma candidata para uso como materiais de embalagem por causa de suas propriedades como natureza ecológica, biodegradabilidade, capacidade de formação de filme, comestibilidade e não toxicidade (HAN; WANG, 2017). Ela tem potencial para melhorar as propriedades físico-químicas, de textura e sensoriais dos alimentos retardando a oxidação lipídica, prevenindo a perda da funcionalidade proteica, reduzindo a desidratação e fornecendo excelente barreira à umidade e ao oxigênio (MOHEBI; SHAHBAZI, 2017).

Além da proteção dos antioxidantes para a proteção das castanhas-do-Brasil, a ingestão de filmes comestíveis na forma de filmes de desintegração oral (FDOs) também pode trazer benefícios para a saúde humana, pois, aliará o transporte de compostos bioativos em benefício da saúde humana e a conservação de alimentos. Outro benefício de proteção do filme será evitar que as pessoas consumam lipídios oxidados, contendo

radicais livres que apresentam alto potencial cancerígeno. Então, para aproveitar ao máximo os benefícios nutricionais das castanhas é necessário que as mesmas estejam seguras do ponto de vista microbiológico e químico.

REFERÊNCIAS

- AGUIAR, G. P. **Competitividade do setor exportador brasileiro de castanha do brasil.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.
- AYALA, A. .; MUÑOZ, M. F. .; ARGÜELLES, S. Lipid peroxidation: Production, metabolism, and signalling mechanisms of malondialdehyde and 4-hydroxy-2-nonenal. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, p. 1–31, 2014a.
- AYALA, A.; MUÑOZ, M. F.; ARGÜELLES, S. Lipid Peroxidation: Production, Metabolism, and Signaling Mechanisms of Malondialdehyde and 4-Hydroxy-2-Nonenal. **Oxidative Medicine and Cellular Longevity**, v. 2014, p. 1–31, 2014b.
- AZZI, A. Many tocopherols, one vitamin E. **Molecular Aspects of Medicine**, v. 61, p. 92–103, jun. 2018.
- BAINES, D.; SEAL, R. **Natural food additives, ingredients and flavorings.** Philadelphia: [s.n.].
- BARBOSA-PEREIRA, L. et al. Development of antioxidant active films containing tocopherols to extend the shelf life of fish. **Food Control**, v. 31, n. 1, p. 236–243, maio 2013.
- BONILLA, J. et al. Edible films and coatings to prevent the detrimental effect of oxygen on food quality: Possibilities and limitations. **Journal of Food Engineering**, v. 110, n. 2, p. 208–213, maio 2012.
- BRASIL. Decreto lei nº 51.209, de 18 de agosto de 1961. Aprova as novas especificações para a classificação e fiscalização da exportação da “Castanha do Brasil”. **Diário Oficial da União, Brasília (DF)**, 1961.
- CAMPOS, C. A. .; GERSCHENSON, L. N. .; FLORES, S. K. Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, p. 849–875, 2011.
- CARDOSO, B. R. et al. Brazil nuts: Nutritional composition, health benefits and safety aspects. **Food Research International**, v. 100, p. 9–18, out. 2017.
- CAROCHO, M.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. F. R. **Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives** *Trends in Food Science and Technology* Elsevier Ltd, , 1 jan. 2018.
- CHEN, H. C. . et al. 2,3-epoxy-4-hydroxynonanal, a potential lipid peroxidation product for etheno adduct formation, is not a substrate of human epoxide hydrolase. **Carcinogenesis**, v. 19, p. 939–943, 1998.
- DAVE, R. H.; SHAH, D. A.; PATEL, P. G. Development and Evaluation of High Loading Oral Dissolving Film of Aspirin and Acetaminophen. **Journal of Pharmaceutical Sciences and Pharmacology**, v. 1, n. 2, p. 112–122, 1 jun. 2014.
- DI MAIO, L. et al. **Preparation and characterization of biodegradable active PLA film for food packaging.** 2014 Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4873795>>
- ELISIA, I.; KITTS, D. D. Modulation of NF-κB and Nrf2 control of inflammatory responses in FHs 74 Int cell line is tocopherol isoform-specific. **American Journal of Physiology-Gastrointestinal and Liver Physiology**, v. 305, n. 12, p. G940–G949, 15 dez. 2013.
- ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: A review. **Materials Science and Engineering: C**, v. 33, n. 4, p. 1819–1841, maio 2013.
- FENG, X. et al. Effects of Fish Gelatin and Tea Polyphenol Coating on the Spoilage and Degradation of Myofibril in Fish Fillet During Cold Storage. **Food and Bioprocess**

- Technology**, v. 10, n. 1, p. 89–102, 10 jan. 2017.
- GUL, O. et al. Effect of ultrasound treatment on the properties of nano-emulsion films obtained from hazelnut meal protein and clove essential oil. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 41, p. 466–474, mar. 2018.
- HAN, Y.; WANG, L. Sodium alginate/carboxymethyl cellulose films containing pyrogallol acid: physical and antibacterial properties. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 4, p. 1295–1301, mar. 2017.
- HOFFMANN, E. M.; BREITENBACH, A.; BREITKREUTZ, J. Advances in orodispersible films for drug delivery. **Expert Opinion on Drug Delivery**, v. 8, n. 3, p. 299–316, 2 mar. 2011.
- HROMIŠ, N. M. et al. Optimization of chitosan biofilm properties by addition of caraway essential oil and *beeswax*. **Journal of Food Engineering**, v. 158, p. 86–93, ago. 2015.
- IBGE. (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística). Produção da extração vegetal e da silvicultura (PEVS) em 2018. v. 33, p. 8, 2018.
- IRFAN, M. et al. Orally disintegrating films: A modern expansion in drug delivery system. **Saudi Pharmaceutical Journal**, v. 24, n. 5, p. 537–546, set. 2016.
- KAGAN, V. E. et al. Recycling of vitamin E in human low density lipoproteins. **Journal of lipid research**, v. 33, n. 3, p. 385–97, mar. 1992.
- KHAZAEI, N. et al. Characterization of new biodegradable edible film made from basil seed (*Ocimum basilicum* L.) gum. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 199–206, fev. 2014.
- KISHK, Y. F. M.; ELSHESHETAWY, H. E. Effect of ginger powder on the mayonnaise oxidative stability, rheological measurements, and sensory characteristics. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 58, n. 2, p. 213–220, dez. 2013.
- KLUCZKOVSKI, A. M. ; MARTINS, M. Brazil Nuts. In: ELSEVIER (Ed.). . **Encyclopedia of Food and Health**. United Kingdom: [s.n.]. p. 108–110.
- KWON, H.; KO, J. H.; SHIN, H.-S. Evaluation of antioxidant activity and oxidative stability of spice-added mayonnaise. **Food Science and Biotechnology**, v. 24, n. 4, p. 1285–1292, 31 ago. 2015.
- LI, C.-Y. et al. Antioxidative effect of purple corn extracts during storage of mayonnaise. **Food Chemistry**, v. 152, p. 592–596, jun. 2014.
- LIANG, J. et al. Preparation and characterization of antioxidant edible chitosan films incorporated with epigallocatechin gallate nanocapsules. **Carbohydrate Polymers**, v. 171, p. 300–306, set. 2017.
- LIANG, L.; TREMBLAY-HÉBERT, V.; SUBIRADE, M. Characterisation of the β -lactoglobulin/ α -tocopherol complex and its impact on α -tocopherol stability. **Food Chemistry**, v. 126, n. 3, p. 821–826, jun. 2011.
- LIEW, K. BIN; TAN, Y. T. F.; PEH, K. K. Characterization of Oral Disintegrating Film Containing Donepezil for Alzheimer Disease. **AAPS PharmSciTech**, v. 13, n. 1, p. 134–142, 14 mar. 2012.
- MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 220–227, maio 2012.
- MAY, J. M.; QU, Z. C.; MENDIRATTA, S. Protection and recycling of alpha-tocopherol in human erythrocytes by intracellular ascorbic acid. **Archives of biochemistry and biophysics**, v. 349, n. 2, p. 281–9, 15 jan. 1998.
- MOHEBI, E.; SHAHBAZI, Y. Application of chitosan and gelatin based active packaging films for peeled shrimp preservation: A novel functional wrapping design. **LWT - Food Science and Technology**, v. 76, p. 108–116, mar. 2017.

- MORADI, M. et al. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 2, p. 477–484, maio 2012.
- NAGAR, P.; CHAUHAN, I.; YASI, M. Insights into Polymers: Film Formers in Mouth Dissolving Films. **Drug Invention Today**, v. 3, n. 12, p. 280–289, 2011.
- NGUYEN VAN LONG, N.; JOLY, C.; DANTIGNY, P. Active packaging with antifungal activities. **International Journal of Food Microbiology**, v. 220, p. 73–90, mar. 2016.
- NIKI, E. Role of vitamin E as a lipid-soluble peroxy radical scavenger: in vitro and in vivo evidence. **Free Radical Biology and Medicine**, v. 66, p. 3–12, jan. 2014.
- NIMSE, S. B. .; PAL, D. Free radicals, natural antioxidants, and their reaction mechanisms. **RSC Advances**, v. 5, n. 35, p. 27986–28006, 2015.
- NORONHA, C. M. et al. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with α -tocopherol nanocapsules. **Food Chemistry**, v. 159, p. 529–535, set. 2014.
- OTONI, C. G. et al. Mechanical and water barrier properties of isolated soy protein composite edible films as affected by carvacrol and cinnamaldehyde micro and nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 72–79, jun. 2016.
- PASCALL, M. A. .; LIN, S. J. The Application of Edible Polymeric Films and Coatings in the Food Industry. **Journal of Food Processing and Technology**, v. 4, p. 116, 2013.
- PEH, H. Y. et al. Vitamin E therapy beyond cancer: Tocopherol versus tocotrienol. **Pharmacology & Therapeutics**, v. 162, p. 152–169, jun. 2016.
- PRIYADARSHI, R. et al. Chitosan films incorporated with Apricot (*Prunus armeniaca*) kernel essential oil as active food packaging material. **Food Hydrocolloids**, v. 85, p. 158–166, dez. 2018.
- RAMALHO, V. C. .; JORGE, N. Antioxidantes utilizados em Óleos, Gorduras e Alimentos Gordurosos. **Química Nova**, v. 29, p. 755–760, 2006.
- RAZAVI, S. M. A.; MOHAMMAD AMINI, A.; ZAHEDI, Y. Characterisation of a new biodegradable edible film based on sage seed gum: Influence of plasticiser type and concentration. **Food Hydrocolloids**, v. 43, p. 290–298, jan. 2015.
- RÊGO, L. J. S. **Análise econômica da produção da amêndoa de cumaru e caracterização do seu mercado em Santarém e Alenquer, Pará.** [s.l.] Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2014.
- ROCKWELL, C. A. et al. Nut Production in *Bertholletia excelsa* across a Logged Forest Mosaic: Implications for Multiple Forest Use. **PLOS ONE**, v. 10, n. 8, p. e0135464, 13 ago. 2015.
- ROMAN, M.; JITARU, P.; BARBANTE, C. Selenium biochemistry and its role for human health. **Metallomics**, v. 6, n. 1, p. 25–54, 2014.
- ROMERO-BASTIDA, C. A. et al. Rheological properties of nanocomposite-forming solutions and film based on montmorillonite and corn starch with different amylose content. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, p. 121–127, maio 2018.
- SCARFATO, P. et al. Preparation, characterization, and oxygen scavenging capacity of biodegradable α -tocopherol/PLA microparticles for active food packaging applications. **Polymer Composites**, v. 38, n. 5, p. 981–986, maio 2017.
- SCHÖNGART, J. et al. Age and Growth Patterns of Brazil Nut Trees (*Bertholletia excelsa* Bonpl.) in Amazonia, Brazil. **Biotropica**, v. 47, n. 5, p. 550–558, set. 2015.
- SEPPANEN, C. M.; SONG, Q.; SAARI CSALLANY, A. The Antioxidant Functions of Tocopherol and Tocotrienol Homologues in Oils, Fats, and Food Systems. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 87, n. 5, p. 469–481, 10 maio 2010.

- SHOKRI, S.; EHSANI, A. Efficacy of whey protein coating incorporated with lactoperoxidase and α -tocopherol in shelf life extension of Pike-Perch fillets during refrigeration. **LWT - Food Science and Technology**, v. 85, p. 225–231, nov. 2017.
- SILVA, A. F. **Efeito das etapas de processamento sobre a qualidade de castanhas-do-brasil (*Bertolletia excelsa*, H.B.K.): avaliação da fração lipídica e contaminação por aflatoxinas.** [s.l.] Escola Superior de Agricultura “Luiz Queiroz”, Piracicaba, 2014.
- SLAVKOVA, M.; BREITKREUTZ, J. Orodispersible drug formulations for children and elderly. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 75, p. 2–9, jul. 2015.
- STOCKLER-PINTO, M. B. et al. A Follow-up Study of the Chronic Kidney Disease Patients Treated with Brazil Nut: Focus on Inflammation and Oxidative Stress. **Biological Trace Element Research**, v. 163, n. 1–2, p. 67–72, 14 fev. 2015.
- TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. **Food Chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1571–1579, out. 2012.
- WANG, X. et al. Enhanced stability of an emulsion enriched in unsaturated fatty acids by dual natural antioxidants fortified in both the aqueous and oil phases. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 322–328, set. 2018.
- XU, T. et al. Structure, physical and antioxidant properties of chitosan-gum arabic edible films incorporated with cinnamon essential oil. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 134, p. 230–236, ago. 2019.
- ZAJDENWERG, C. . et al. Correlation between sensory and chemical markers in the evaluation of Brazil nut oxidative shelf-life. **European Food Research and Technology**, v. 233, p. 109–116, 2011.

OBJETIVOS

GERAL

Objetivou-se com o presente estudo desenvolver revestimentos comestíveis, formando filmes de rápida desintegração oral, para atuar na promoção de maior estabilidade oxidativa dos lipídios de castanhas-do-Brasil (*Bertholletia excelsa* Bonpl.), assim melhorando suas propriedades tecnológicas e estendendo sua vida de prateleira.

ESPECÍFICOS

- Desenvolver soluções filmogênicas com propriedades bioativas, simples e emulsionadas, contendo carboximetilcelulose (biopolímero), sorbitol (plasticizante), lecitina de soja (surfactante) e mix de tocoferóis (antioxidante);
- Caracterizar as soluções filmogênicas quanto suas propriedades físicas, propriedades reológicas e propriedades bioativas;
- Desenvolver filmes biodegradáveis a partir das soluções filmogênicas em diferentes concentrações do mix de tocoferóis e caracterizá-los quanto as suas propriedades tecnológicas, mecânicas, propriedades de barreira, propriedades bioativas, propriedades térmicas, microestrutura e biodegradabilidade;
- Utilizar as mesmas soluções filmogênicas utilizadas na formulação dos filmes biodegradáveis para revestir castanha-do-Brasil a fim de se promover a estabilidade oxidativa dos lipídeos;
- Avaliar o efeito das soluções filmogênicas como revestimentos comestíveis ativos nas castanhas quanto a perda de massa, grau de oxidação e propriedades mecânicas.

CAPÍTULO I

**FILMES ATIVOS À BASE DE CARBOXIMETILCELULOSE ADICIONADOS
DE COMPOSTOS ANTIOXIDANTES**

(Normas de acordo com a revista Food Hydrocolloids)

RESUMO

Filmes compostos à base de carboximetilcelulose (CMC) contendo lecitina de soja, sorbitol e diferentes concentrações de tocoferóis (0,125% e 0,250% de um mix de tocoferóis) foram produzidos pela técnica de “casting” a fim de se avaliar o efeito da adição destes compostos antioxidantes nas propriedades dos filmes de CMC. Os filmes foram caracterizados quanto a suas propriedades físicas, ópticas, mecânicas, de barreira ao vapor de água, biodegradabilidade e propriedades bioativas bem como avaliada sua morfologia. Especial ênfases foram dadas as suas propriedades de barreira, antioxidantes e ópticas tendo em vista que são decisivas na utilização dos filmes como embalagem para prevenção à oxidação lipídica de alimentos. A adição dos compostos antioxidantes tocoferóis nos filmes de CMC reduziu ligeiramente a resistência mecânica, a luminosidade e a transparência dos filmes (aumentando a opacidade). No entanto a adição desses compostos aumentou a capacidade de eliminação de radicais livres dos filmes, seu conteúdo fenólico, a permeabilidade ao vapor de água e também sua propriedade de elasticidade, podendo assim ser considerado como uma embalagem promissora para uso em alimentos de baixa umidade, suscetíveis a oxidação lipídica.

Palavras-chave: filmes comestíveis; revestimentos comestíveis; embalagens para alimentos; antioxidantes; oxidação lipídica; barreira ao vapor de água.

CHAPTER 1

**CARBOXYMETHYLCELLULOSE ACTIVE FILMS ADDED TO
ANTIOXIDANT COMPOUNDS**

(Standards according to Food Hydrocolloids magazine)

ABSTRACT

Carboxymethylcellulose (CMC) -based composite films including soy lecithin, sorbitol, and different tocopherol levels (0.125% and 0.250% of a tocopherol mix) were produced by the "casting" technique to evaluate the addition effect of these antioxidant compounds in the CMC films properties. The films were characterized by their chemical, optical, mechanical, water stem barrier properties, biodegradability and bioactive properties, as well as their morphology. Special emphasis has been given to their barrier, antioxidant and optical properties, since they are decisive to use the films as packaging to prevent foods lipid oxidation. The addition of tocopherol antioxidant compounds to CMC films slightly reduced the mechanical strength, lightness and transparency of the films (opacity reduction). However, the addition of these compounds increased the ability to select free film radicals, their phenolic content, water stem permeability and also their elasticity properties, and can be considered as a promising package for use in low-rate foods. , susceptible to lipid oxidation.

Keywords: edible films; edible coatings; food packaging; antioxidants; lipid oxidation; water vapor barrier.

1. INTRODUÇÃO

Filmes biodegradáveis para aplicação como embalagens biodegradáveis com propriedades antioxidantes podem prevenir as reações de oxidação de alimentos que podem derivar no desenvolvimento de aromas anormais, mudanças de cor e sabor e perdas nutricionais. A adição de antioxidantes ao material de embalagem oferece grandes vantagens em comparação com a adição direta no alimento, entre as vantagens lista-se a menor quantidade de substâncias ativas necessárias, atividade focada na superfície do produto, liberação controlada na matriz alimentar e eliminação de etapas adicionais no processo de produção necessário para adição de antioxidantes (Bolumar, Andersen, & Orlien, 2011).

O tocoferol é um antioxidante natural lipossolúvel que tem sido usado como aditivo alimentar, uma vez que foi reconhecido como uma substância segura em produtos alimentícios (Sozer & Kokini, 2009; Vermeiren, Devlieghere, Van Beest, De Kruijf, & Debevere, 1999).

Lipídeos, quando misturados com proteínas e polissacarídeos, produzem filmes com maiores residências mecânicas e de barreira. No entanto, estes filmes compostos podem, adicionalmente, ter maior permeabilidade à umidade em comparação a filmes produzidos apenas com o lipídeo puro (Bravin, Peressini, & Sensidoni, 2004).

Alterações das propriedades mecânicas e de barreira, dependendo do componente principal na matriz do biopolímero, causam interesse crescente nas estruturas compostas (heterogêneas), que permitem explorar as vantagens complementares de cada componente, bem como minimizar as suas desvantagens (Galus & Kadzińska, 2015).

O principal objetivo da fabricação de filmes compostos (heterogêneos) é melhorar a permeabilidade ou propriedades mecânicas (Hassan, Chatha, Hussain, Zia, & Akhtar, 2018). Tendo em vista isso, investigou-se os efeitos da incorporação de mix tocoferóis em filmes de carboximetilcelulose através da avaliação e comparação dos filmes obtidos pelo método *casting*, de forma controlada e padronizada em relação as propriedades físicas, mecânicas, permeabilidade a vapor de água, compostos fenólicos, capacidade antioxidante, propriedades térmicas e quanto a biodegradabilidade.

2. METODOLOGIA

2.1 MATERIAL

As matérias-primas utilizadas na elaboração dos filmes foram todas de grau alimentício fornecidas ou doadas por empresas produtoras/distribuidoras de ingredientes alimentícios. A carboximetilcelulose sódica (CMC) utilizada no estudo foi a CMC Cekol 30000 (pureza mínima de 99,5%) gentilmente doada pelas Empresas Vogler Ingredients e CpKelco, o sorbitol foi utilizado na forma sólida (em pó) adquirido na empresa Pryme Foods e a vitamina E foi utilizada na forma de um mix de tocoferóis (Mixed tocopherols 95% DSM Nutritional Products) de composição α -tocoferol: 0–15%; β -tocoferol: < 5%; γ -tocoferol: 55–75%; δ -Tocoferol: 20–30%, foi gentilmente doado pela empresa Tovani Benzaquen.

As análises foram realizadas em parcerias com os laboratórios do IFGoiano - Campus Rio Verde (LaBBio, Biotecnologia de Alimentos, Pós-colheita de frutas e hortaliças, Pós-colheita de produtos vegetais, Central Analítica), laboratórios da UFG Campus Samambaia (LabMulti e CRTI) e UFMT Campus Cuiabá.

2.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Durante os ensaios preliminares das soluções filmogênicas, foram definidos os melhores parâmetros para preparação sendo eles: Ordem de adição de ingredientes: 1º dissolução de sorbitol em água por 5 min, 2º dissolução da CMC na 1ª solução, por 55 min, 3º dissolução da lecitina seguida de tocoferol (quando necessário) em 3 etapas de 4 min de agitação cada; Tempo de homogeneização: 1h12min para tempo de homogeneização, sendo 1h para a primeira homogeneização (água+sorbitol+CMC) e 12 minutos para segunda etapa de homogeneização (lecitina e tocoferol), seguido de 15 min de processo de degaseificação em banho ultrassônico a 40°C; Temperatura de homogeneização: 40°C.

Inicialmente, os filmes foram avaliados como um sistema-modelo, produzidos por método *casting*, para facilitar a compreensão e comparação entre os desempenhos das soluções filmogênicas e filmes. Foi necessária alteração na formulação das soluções filmogênicas, alterando a concentração de CMC inicialmente proposta de 0,5%. Foram realizados testes com maiores concentrações do polímero para obtenção de filmes de

melhores aparências e de fácil manuseio. Foram testas então as concentrações de 1 % e 1,5 %.

Definiu-se a temperatura de homogeneização a 40°C devido a melhor visualização da solubilização da CMC durante o período de homogeneização nesta temperatura quando comparada ao preparo com solução em temperatura ambiente.

Durante a etapa de homogeneização, a solução filmogênica apresentou bastante incorporação de bolhas de ar, tornando-se opaca, e sabendo que a presença de bolhas de ar em soluções filmogênicas leva a formação de microfuros na superfície dos filmes, tornou-se necessário a inclusão de uma terceira etapa na preparação dos filmes. Foi utilizado então o processo de desgaseificação em banho ultrassônico, em que as soluções filmogênicas acondicionadas em béqueres foram deixadas ao banho ultrassônico por certo período de tempo. Foram testados 4 diferentes tempos de exposição a ultrassom 5, 15, 25 e 40 minutos. O tempo de 15 min foi suficiente para expulsão as bolhas de ar presentes nas soluções, não sendo necessária a exposição a ultrassom por maior período de tempo, evitando assim possíveis danos as demais moléculas presentes nas soluções e possíveis consequências negativas para as propriedades tecnológicas.

Após o preparo, as soluções filmogênicas foram submetidas a secagem. Foram realizados testes em duas diferentes temperaturas de secagem: Temperatura ambiente (entre 28 e 33°C) e em estufa 40°C. Não foram realizados testes a temperaturas superiores a 40°C por não querer expor os lipídeos presentes nas soluções a temperaturas maiores que 40°C (temperatura de homogeneização da solução filmogênica), para evitar possível degradação prévia destes lipídeos e perda de propriedades bioativas, visto que após preparados a essa temperatura as soluções apresentavam bioatividade *in vitro*.

2.3 ELABORAÇÃO DOS FILMES

Os filmes foram elaborados pelo método de *casting*, segundo metodologia descrita por LARRAURI et al. (2016), com modificações. Foram preparados misturando 1,0 % ($m\ m^{-1}$) de carboximetilcelulose, 1,9% ($m\ m^{-1}$) de sorbitol e 97,6% ($m\ m^{-1}$) de água destilada, como formulação controle. O preparo seguiu conforme fluxograma ilustrado na Figura 01.

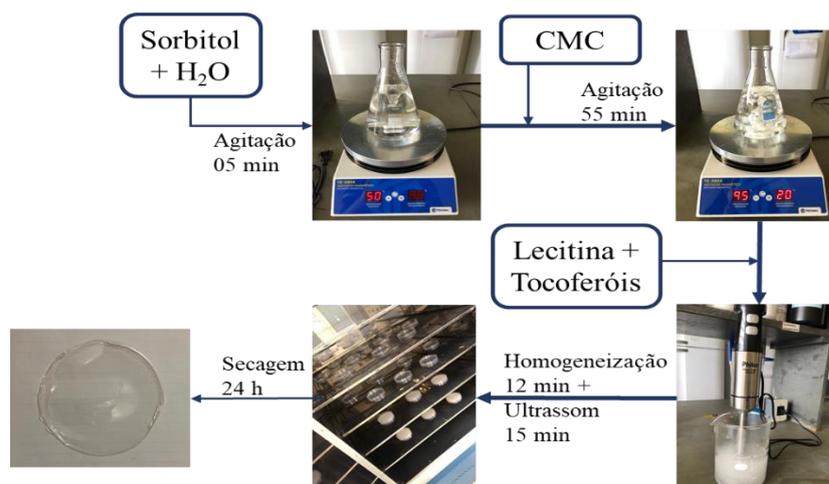


Figura 1 - Fluxograma de preparação dos filmes

Fonte: Arquivo pessoal.

Primeiramente o sorbitol foi dissolvido em água destilada em agitação constante por 5 minutos (solução A), em seguida a CMC foi adicionada à solução A e mantida sob agitação por 55 min a 40°C (solução B ou solução controle). Após finalizada a etapa de agitação da solução B, foi adicionado, quando necessário, lecitina seguida de tocoferol e a solução (agora solução C) foi homogeneizada em 3 etapas de 4 min de agitação cada utilizando um mixer de 4 lâminas e 600 Watts de potência (Philco, PMX 600, China). Após finalizadas as soluções, as mesmas foram submetidas a 15 min de processo de desgaseificação em banho ultrassônico a 40°C; para eliminação das bolhas de ar presentes nas soluções resultantes do processo de homogeneização.

Nos filmes com adição de antioxidantes, foi considerada a substituição parcial de água na composição da solução filmogênica para não ocorrer alteração da matriz polimérica, conforme esquematizado no Quadro 1.

Quadro 1 – Formulação das soluções filmogênicas.

Formulação das soluções	CMC (%)	Sorbitol (%)	Lecitina (%)	Vitamina E (%)	Água (%)
Controle 1	1,0	1,9	0	0	97,1
Controle 2	1,0	1,9	0,19	0	96,91
Controle 3	1,0	1,9	0,19	0,125	96,78
Controle 4	1,0	1,9	0,19	0,250	96,66

As concentrações de Vitamina E (mix de tocoferóis) foram escolhidas tendo como base o índice de ingestão máxima aceitável. Em relação ao plasticizante, o sorbitol e ao surfactante (lecitina) ambos foram escolhidos pelos aspectos nutricionais.

Após o preparo, as soluções filmogênicas foram submetidas a secagem em estufa com circulação de ar forçada por 24 h a 40°C.

2.3 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA (MEV)

Para caracterização da morfologia da superfície dos filmes produzidos e observação da dispersão dos compostos ativos incorporados na matriz polimérica, para avaliação dos efeitos dos constituintes, assim como para correlacionar as demais propriedades dos mesmos com a estrutura morfológica, foi realizada a análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as amostras foram micrografadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL, JSM – 6610VL, Tóquio, Japão), equipado com EDS, Thermo Scientific NSS Spectral Imaging. Para cada amostra, foram registradas sequências de imagens com magnificações de 100 vezes a 2500 vezes. Todas as amostras foram micrografadas usando voltagem de aceleração de 2,5 kV.

2.4 TEOR DE ÁGUA

A determinação do teor de água dos filmes foi realizada segundo metodologia AOAC (2010). Para isso as amostras dos filmes foram cortadas em dimensão padronizada de 2 cm² cada e pesadas antes e depois da secagem. O teor de água foi determinado pela porcentagem da perda de massa após a secagem em estufa, a 105°C, por 24h, de acordo com a equação 1:

$$\text{Água (\%)} = \frac{(m_i - m_f)}{m_f} 100 \quad (1)$$

Em que: Água (%) é a porcentagem de água evaporada do filme; m_i é a massa inicial do filme; e m_f é a massa final do filme após secagem.

2.5 SOLUBILIDADE

A determinação da solubilidade foi realizada a fim de se obter informações sobre a integridade dos filmes em sistemas aquosos e sua resistência à água de acordo com a metodologia descrita por GONTARD et al. (1994). A solubilidade foi determinada pelo

teor de matéria seca solubilizada após 24 h de imersão em água, de acordo com a equação 2:

$$MS (\%) = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} 100 \quad (2)$$

Em que: MS (%) é a porcentagem de matéria seca solubilizada; m_i é a massa do filme após primeira secagem; e m_f é a massa do filme seco após segunda secagem.

2.6 ESPESSURA

A espessura foi determinada segundo adaptação da metodologia utilizada por AVILA-SOSA et al. (2010) por meio da média dos valores de sete pontos aleatórios em diferentes segmentos dos filmes, sendo 1 ponto central, 2 pontos intermediários e 4 pontos extremos, e as medidas foram realizadas em 3 filmes de cada tratamento, utilizando-se micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25PX, Japão) com capacidade 0-25 mm e resolução (precisão) de 0,001 mm.

2.7 GRAMATURA

Amostras de filmes de dimensões 2x2 cm foram pesadas em balança analítica e então calculada suas gramaturas, sendo a gramatura dada pela equação 3:

$$Gramatura (g cm^{-2}) = \frac{m}{A} 100 \quad (3)$$

Em que: m é a massa do filme em gramas e A é área do filme em cm².

2.8 PROPRIEDADES ÓPTICAS

2.8.1 Cor

Os parâmetros instrumentais de cor: Luminosidade L* (variação de claro para o escuro), cromaticidade a* (cromaticidade no eixo da cor verde para vermelha), cromaticidade b* (cromaticidade no eixo da cor azul para amarelo) e os parâmetros saturação (Croma-C*) e Hue (h°), bem como suas variações de coloração em relação ao

filme controle C1: delta L (ΔL), delta a^* (Δa^*), delta b^* (Δb^*) e delta E (ΔE) foram determinados para todos os filmes de carboximetilcelulose com e sem adição de tocoferóis produzidos, conforme as equações abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (4)$$

$$\Delta L = L - L_0 \quad (5)$$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^* \quad (6)$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^* \quad (7)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (8)$$

$$h^\circ = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (9)$$

Para realização da análise foi utilizado um espectrofotômetro (Hunterlab Laboratories, ColorFlex EZ, Virgínia, USA). Foram avaliados 6 filmes de cada tratamento, sendo realizada 7 leituras de cada, utilizando fundo branco.

2.8.2 Opacidade

A opacidade aparente dos filmes foi determinada em espectrofotômetro (Metash, UV-Vis 5100, Shanghai, China). Os valores para opacidade aparente foram calculados como a razão entre a leitura realizada em comprimento de onda a 600 nm pela espessura dos filmes (Sukhija et al, 2016), de acordo com a equação 4.

$$Opacidade (-) = \frac{Abs_{600\text{ nm}}}{x} \quad (10)$$

Em que: $Abs_{600\text{ nm}}$ é a absorbância do filme a 600 nm e x é a espessura do filme em mm.

Os resultados são expressos em Opacidade e são adimensionais. Quanto maior o valor de Opacidade, maior a opacidade do filme (menor a transparência). Os filmes foram recortados a 10 mm de largura e acondicionados em cubeta de quartzo para realização das leituras.

2.9 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE TRAÇÃO

As propriedades mecânicas dos filmes têm sido caracterizadas pelos valores de tensão na ruptura, alongamento (ou alongação) e módulo de elasticidade, que são os indicadores da força e flexibilidade dos filmes.

Para avaliação das propriedades mecânicas foram realizadas as seguintes análises dos filmes quando submetidos à tração: Tensão de ruptura: para avaliação máxima tensão suportada pelo filme antes da sua ruptura; Alongação: para verificação da máxima variação de comprimento que os filmes terão antes da ruptura; E módulo de elasticidade, ou módulo de Young: para caracterização de rigidez dos filmes.

Os corpos de provas foram preparados em formato retangular com 120 mm de comprimento entre os ganchos e 10 mm de largura, e acondicionados de acordo com a norma ASTM-D882-12 (2012) para a realização das análises. Os filmes foram submetidos à força de tração com carga de 1 kN, a velocidade de 12 mm min⁻¹, e com ajuste da separação entre garras de 100 mm, com o auxílio de uma máquina universal de ensaios Instron (Instron, 3367, Grove City, EUA) com controle pneumático de tração e célula de carga ajustada para capacidade de 500 N. Foram calculados os valores de tensão máxima a tração (MPa), alongação (%), e módulo de elasticidade (MPa) para 10 repetições de cada tratamento.

2.10 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPRESSÃO

Para o teste mecânico de compressão (força normal) por perfuração, os corpos de prova foram preparados em formatos cilíndricos de 6,5 cm de diâmetro e acondicionados conforme ASTM-D882-12 (2012). Os ensaios foram realizados em Instron (Instron, 3367, Grove City, USA).

As amostras foram perfuradas por uma probe esférica de 5 mm de diâmetro, com capacidade de carga de 50 N, e os corpos de provas foram fixados em suportes para filmes evitando-se a formação de rugosidades, e utilizando velocidade de penetração de 0,2 mm s⁻¹. Foram determinados os valores de força máxima aplicada na perfuração (MPa) e deformação (%), através de curvas de força e deformação, para 7 repetições de cada tratamento.

2.11 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi determinada gravimetricamente a 25°C de acordo com o método da ASTM E96/E96M – 10.(2011), adaptado. Para tanto, foi adicionado sílica gel em frascos de acrílico transparentes (células de permeação) de capacidade de 30 mL, e então os frascos foram selados com os filmes e colocados em dessecador contendo solução supersaturada de cloreto de sódio (NaCl), conforme Figura 2.

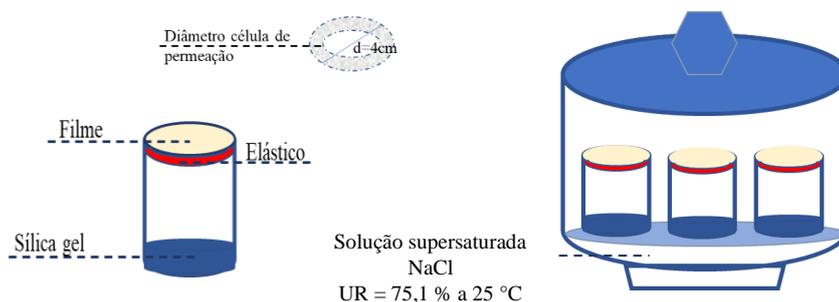


Figura 2 - Esquematização do sistema de permeação ao vapor de água utilizado.

A variação de peso de cada célula foi determinada ao longo do tempo (água incorporada pelas alterações no gradiente de umidade relativa). A massa das células de permeação foi medida de hora em hora, durante 8 horas, e posteriormente com 24 horas (Shahidi & Zhong, 2005)(Ma et al., 2015).

Uma vez que a umidade relativa do interior da célula será sempre menor que o lado de fora, o transporte de vapor de água foi determinado com base na quantidade de massa de vapor de água absorvida (ganho de massa) pela célula de permeação. O experimento foi realizado em triplicata, e a TTVA e a PVA foram calculadas de acordo com as seguintes abaixo, a partir dos dados de variação de peso ao longo do tempo sob estado estacionário.

$$TTVA = \frac{m}{(t \cdot A)} \quad (11)$$

Em que, m é a perda de massa em gramas, t é o tempo em horas, e A é a área superficial do filme em m^2 , disponível para transferência de massa.

$$PVA = \frac{(TTVA * E)}{\Delta P} \quad (12)$$

Em que E é a espessura dos filmes em mm, e ΔP a diferença entre as pressões interna (pressão parcial de vapor da água para o ambiente com 0% de UR) e a pressão externa (pressão parcial de vapor de água para o ambiente externo a 75% UR) (em kPa) para a temperatura utilizada durante o ensaio (25°C).

2.12 COMPOSTOS FENÓLICOS

O conteúdo de fenólicos totais foi determinado conforme metodologia de Singleton; Orthofer; Lamuela-Raventós (1998), com adaptações.

Para preparação dos extratos, aproximadamente 100 mg de película foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi agitada em agitador mecânico à temperatura de 25°C durante 20 h.

Feito isso, 200 μ L do extrato aquoso foram transferidos para tubos contendo 1,9 mL de solução de solução recém-preparada do reagente Folin-Ciocalteu diluído 10 vezes em água destilada. Posteriormente foram adicionados 1,9 mL de solução aquosa de Na_2CO_3 (60 g L^{-1}) e a mistura resultante foi homogeneizada e deixada em repouso por 2 h em temperatura ambiente sob abrigo de luz, para posterior realização da leitura em espectrofotômetro medida em comprimento de onda a 725 nm. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de Ácido Gálico por grama de amostra (mg GAE 100 g^{-1}).

2.13 PROPRIEDADES BIOATIVAS

A determinação de atividade antioxidante dos filmes foi determinada por diferentes métodos de captura de radicais livres.

2.13.1 Atividade de eliminação radical DPPH

O ensaio foi conduzido segundo metodologia descrita por (Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, 1995), com adaptações.

Para preparação dos extratos, aproximadamente 100 mg de película foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi agitada em agitador mecânico à

temperatura de 25°C durante 20 h. Feito isso, 100 µL do extrato aquoso foram transferidos para tubos contendo 3,9 mL de solução etanólica de DPPH, e a mistura resultante foi homogeneizada e deixada em repouso por 30 min em temperatura ambiente sob abrigo de luz, para posterior realização da leitura em espectrofotômetro. A quantidade do radical DPPH não capturada foi determinado por absorvância medida a 515 nm. Os resultados foram expressos em µM Trolox por grama de amostra (µM Trolox g⁻¹).

2.13.2 Atividade de eliminação radical ABTS

O ensaio foi conduzido segundo metodologia descrita por (Rufino et al., 2007) com adaptações.

Para preparação dos extratos, aproximadamente 100 mg de película foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi agitada em agitador mecânico à temperatura de 25°C durante 20 h. Feito isso, 30 µL foram transferidos para tubos de ensaio contendo 3,0 mL de radical ABTS e a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por 6 min ao abrigo de luz e em temperatura ambiente, para posterior realização da leitura em espectrofotômetro. A quantidade do radical ABTS não capturada foi determinado por absorvância medida a 734 nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em µM Trolox por grama de amostra (µM Trolox g⁻¹).

2.14 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) foram registrados (FTIR-ATR-NIRA, Frontier PerkinElmer, Waltham, EUA) a fim de investigar possíveis interações moleculares dos tratamentos. Os filmes foram colocados no suporte e pressionados pelo sensor de medição. A análise foi realizada pelo método ATR. Dez varreduras foram feitas para cada amostra, de uma faixa espectral de 600-4000 cm⁻¹ e uma resolução de 4 cm⁻¹.

2.15 BIODEGRADABILIDADE

A avaliação de biodegradação dos filmes foi realizada para simular condições naturais de degradação em solo e paralelamente avaliar a exposição dos filmes à ação de uma microbiota mista presente no solo (Stoll, Silva, Costa, Flôres, & Rios, 2017).

Os testes de biodegradabilidade foram realizados segundo norma ASTM G160 - 03 (2009), controlando-se a temperatura do sistema e umidade do solo. As amostras foram enterradas em béqueres contendo terra previamente preparada a 5 cm de profundidade e acondicionadas em incubadora a 30°C com 95 – 100% de umidade relativa ambiente (Figura 3).

A avaliação de degradação foi realizada visualmente. Inicialmente foram realizados pré-testes para a análise de biodegradabilidade, e as amostras foram deixadas em repouso no sistema por 15 dias até a primeira avaliação, e verificou-se que com 15 dias o filme já havia se biodegradado por totalidade, não sendo possível nenhum registro. Definiu-se então verificar em menor espaço de tempo a degradação dos filmes, e a degradação foi avaliada em 1, 2, 4 e 7 dias.



Figura 3 - Análise de biodegradabilidade de filmes comestíveis ativos à base de carboximetilcelulose com adição de tocoferol.

Fonte: Arquivo pessoal.

2.16 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises deste estudo foram realizadas ao menos em triplicata, os dados avaliados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) e em caso de diferenças significativas, aplicado o Teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$).

3. RESULTADOS

3.1 ENSAIOS PRELIMINARES

As soluções filmogênicas formadas com 0,5% de CMC apresentaram filmes muitos elásticos, pegajosos e de fácil deformabilidade, ocasionando dificuldades de manipulação e desenformagem após processo de secagem.

A solução de 1,5% de CMC apresentou-se muito viscosa e de difícil performance de preparo, e quando filmes se apresentou bastante atraente, formando filmes lisos, transparentes, firmes (não elásticos), sem formação de bolhas e de fácil manuseio. A solução de 1% de CMC apresentou melhor performance durante o preparo, por apresentar viscosidade menor que a solução de 1,5%, apresentando o melhor desempenho quando comparada a solução de 1,5%, e também apresentou filmes lisos, atraentes, de elevada transparência, firmes (não elásticos), sem formação de bolhas e de fácil manuseio. Sendo assim a concentração escolhida para substituir as formulações com 0,5% de CMC foi a solução de 1% de concentração de CMC.

Em relação ao tempo e temperatura de secagem, após 24 horas de secagem os filmes submetidos a secagem em temperatura ambiente ainda não apresentavam características de filmes, apresentando-se úmidos e viscosos, e passadas 72 h, os filmes formados apresentavam-se moles e pegajosos. Os filmes submetidos a secagem a temperatura de 40°C, após 24 h, apresentaram-se aparentemente secos, firmes, lisos e maleáveis e de fácil desenformagem. Foi então definida como temperatura de formação de filmes a temperatura de 40°C, e foram obtidos filmes de boa aparência, lisos, coesos e uniformes.

3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As micrografias das superfícies dos filmes são apresentadas na Figura 4.

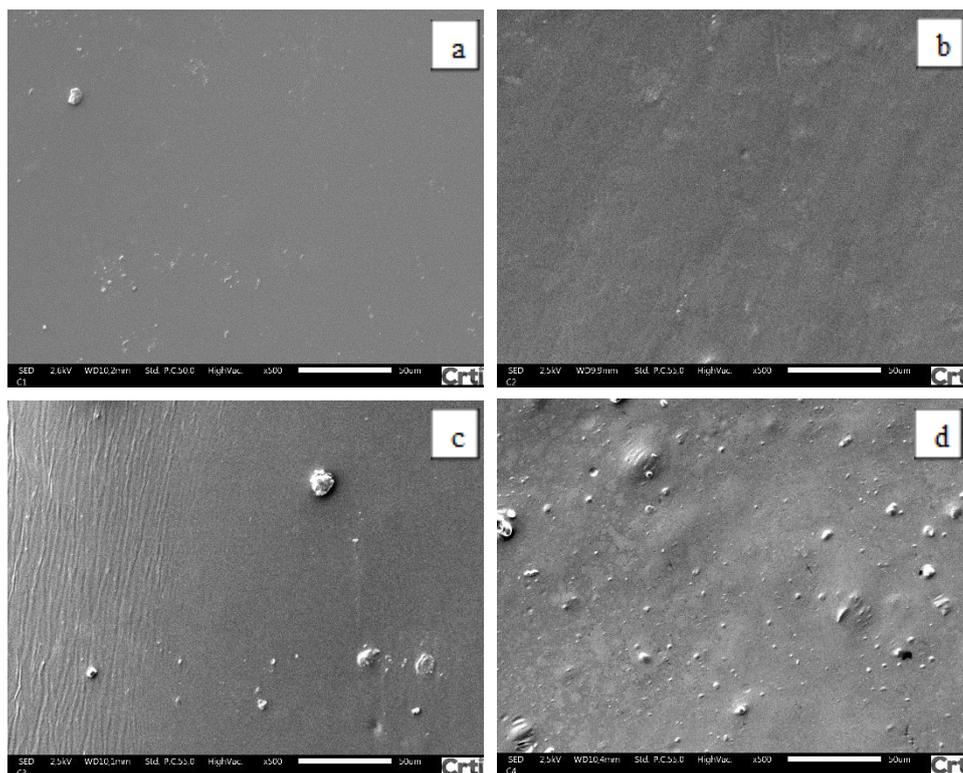


Figura 4 - Micrografias das superfícies dos filmes biodegradáveis à base carboximetilcelulose com ampliações de 500 vezes: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

A imagem do filme C2 (Figura 4b) mostra uma superfície de estrutura mais densa e compacta, indicando estrutura homogênea, em relação aos outros filmes, indicando que o biopolímero, o plasticizante (sorbitol) e a lecitina foram compatíveis entre si na mistura.

O filme C4 (Figura 4d) apresentou a superfície menos rugosa que o filme C3 (Figura 4c), porém maior heterogeneidade em relação a C3, que se apresentou bastante rugoso. Nas micrografias do filme C4 é possível notar superfícies de formatos circulares não homogêneas de coloração mais claras, ocasionadas pela característica apolar dos lipídeos (as estruturas químicas dos tocoferóis apresentadas na Figura 5) presentes nas formulações destes filmes.

É possível observar (Figura 4b) algumas ondulações na superfície do filme C2 e filme C4. E tanto para o filme C1, como para C3 e C4 é possível notar corpos de formatos arredondados e tamanhos diferentes, que se tratam de micropartículas de CMC que não foram completamente solubilizadas e ficaram aderidas à estrutura dos filmes.

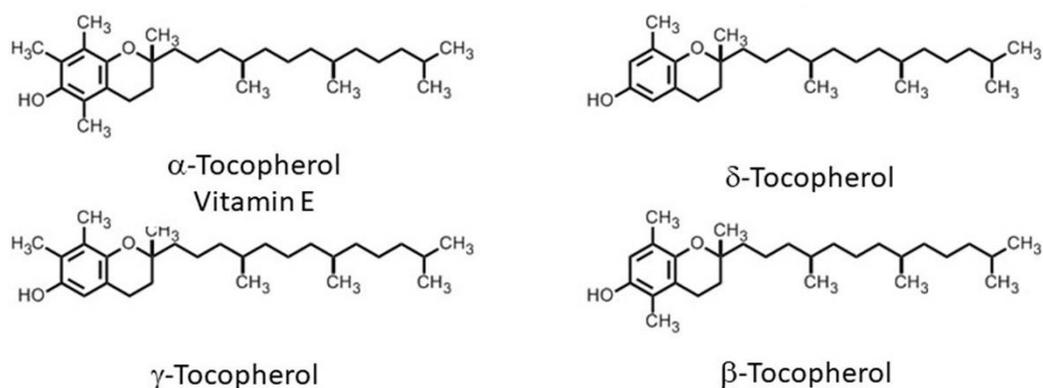


Figura 5- Estruturas químicas tocoferóis (Azzi, 2019).

O filme controle C1 apresentou a superfície mais lisa e plana entre os demais filmes (Figura 4a). Martelli et al., (2017) e Noronha, de Carvalho, Lino, & Barreto, (2014) também encontraram superfícies mais lisas para filmes controle de CMC e metilcelulose (MC), respectivamente, comparadas a superfícies dos mesmos incorporados de tocoferóis.

3.3 PROPRIEDADES FÍSICAS

3.3.1 Teor de água, solubilidade, espessura e gramatura

O tratamento C4 diferiu dos demais filmes para apresentando o menor teor de água encontrado (Tabela 1). Isso pode ser resultado da maior interação entre lecitina e tocoferóis durante formação da rede da matriz polimérica e devido a maior concentração de lipídeos na solução filmogênica deste tratamento (resultados corroboram com as imagens de micrografias). A presença do composto hidrofóbico, de estrutura apolar, quando em maior concentração na composição do filme resultou em menores teores de água, ocasionando a repulsão das moléculas de água da estrutura da matriz polimérica pela característica hidrofóbica dos compostos presentes nessa formulação. As demais formulações não diferiram entre elas para os resultados de teor de água.

Tabela 1- Teor de água, solubilidade, espessura e gramatura dos filmes biodegradáveis

Formulações	Teor de água (%)	Solubilidade (%)	Espessura (mm)	Gramatura (g cm ⁻²)
C1	8,7 ^a ±0,4	89 ^a ±2	0,123 ^c ±0,009	0,022 ^a ±0,001
C2	10 ^a ±1	87 ^a ±6	0,127 ^c ± 0,009	0,024 ^a ± 0,004
C3	10 ^a ±1	81,9 ^a ±0,8	0,15 ^b ±0,02	0,027 ^a ±0,005
C4	7,2 ^b ±0,5	83 ^a ±4	0,18 ^a ±0,01	0,033 ^a ±0,01

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Os filmes não apresentaram diferenças entre si para os valores de solubilidade (Tabela 1), apesar de que os filmes incorporados com tocoferóis (C3 e C4) terem apresentado redução da porcentagem de material seco solubilizado em relação aos filmes sem adição de tocoferóis, de acordo com os valores encontrados, tal diferença não foi comprovada estatisticamente, demonstrando que a incorporação de tocoferóis na composição dos filmes não influenciou no parâmetro de solubilidade para as formulações, pois não contribuiu para que houvesse aumento na resistência à solubilidade em água dos filmes.

Essa similaridade de comportamento solúvel para as diferentes formulações pode ser explicada pela solubilização da carboximetilcelulose presente em grande e iguais proporções na matriz polimérica de ambos os filmes, composto hidrossolúvel devido a presença de grupos hidrofílicos ($\text{CH}_2 \text{COO}^-$) em sua estrutura, estes grupos influenciam a absorção de água e a ligação de hidrogênio (Javanbakht & Shaabani, 2019).

Comportamentos semelhantes aos resultados para teor de água e solubilidade encontrados no presente estudo foram observados em filmes à base de quitosana com adição de alfa-tocoferol, em que o aumento das concentrações de α -tocoferol (0-0,2%) levou a diminuição significativa do teor de água por causa da natureza hidrofóbica do α -tocoferol, entretanto, a solubilidade dos filmes de quitosana não foi afetada pela incorporação de α -tocoferol (Martins, Cerqueira, & Vicente, 2012).

Para espessura, os tratamentos com adição de tocoferóis em sua composição apresentaram os maiores valores de espessura, sendo que o tratamento C4 (filme com 0,25% de tocoferóis) apresentou o maior valor para espessura quando comparado aos demais tratamentos. As irregularidades superficiais apresentadas pelo filme C4 nas micrografias de superfície podem ser responsáveis pelos valores encontrados para sua espessura. Tais resultados corroboram com as imagens micrografadas dos filmes.

No estudo de Noronha, de Carvalho, Lino, & Barreto (2014), a espessura dos filmes de metilcelulose (MC) aumentaram quando a proporção de nanocápsulas de tocoferóis na composição do filme também aumentou. Além disso, pequenos erros padrão indicaram boa homogeneidade do filme. Os autores encontraram valores entre 0,046 e 0,061 mm de espessura para os filmes de MC incorporados com tocoferóis.

Já quando analisada a gramatura dos filmes, não houve diferença significativa para os diferentes tratamentos. Assim como para os resultados de solubilidade, os filmes com tocoferóis em sua composição apresentaram aumento no valor de espessura quando comparados aos filmes sem presença de tocoferóis, diferença não foi comprovada pela análise estatística. Os tratamentos C1 e C2 apresentaram os menores valores de gramatura.

3.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

3.4.1 Cor e opacidade

O filme C2 não apresentou diferenças em relação ao filme controle (C1) para os parâmetros L^* , a^* , b^* , C^* e h° , bem como apresentou o menor valor de delta E, demonstrando assim que a adição de lecitina de soja não influenciou a coloração do filme.

Tabela 2- Parâmetros cor e opacidade dos filmes ativos biodegradáveis à base de carboximetilcelulose

Parâmetros de cor	Formulação			
	C1	C2	C3	C4
Luminosidade (L^*)	89,91 ^a ±0,09	89,6 ^a ±0,1	87,1 ^b ±0,3	84,9 ^c ±0,7 ^c
Cromaticidade a^*	1,43 ^a ±0,01	1,50 ^a ±0,04	0,6 ^b ±0,1	0,5 ^b ±0,2
Cromaticidade b^*	2,86 ^c ±0,07	3,3 ^c ±0,3	5,9 ^b ±0,7	10 ^a ±1
Chroma (C^*)	3,19 ^c ±0,07	3,6 ^c ±0,3	6,0 ^b ±0,7	10 ^a ±1
Hue (h°)	63,4 ^c ±0,4	65 ^c ±1	84 ^b ±2	87 ^a ±1
Delta E	-	0,2 ^b ±0,2	9 ^b ±3	35 ^a ±13
Opacidade	0,61 ^d ±0,07	1,1 ^c ±0,1	2,3 ^b ±0,1	3,4 ^a ±0,3

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

O filme C3 foi apresentou similaridade apenas para o parâmetro a^* em comparação com o filme C4 e em relação a diferenciação total de cor em relação ao filme controle (delta E) quando comparado ao filme C2. Para os demais parâmetros o filme C3

apresentou-se diferente ($p < 0,05$) dos demais filmes, apresentando-se mais claro que o filme C4 e ligeiramente mais escuro que os filmes sem adição de tocoferóis.

Os filmes com adição de 0,250 % de tocoferóis (filme C4) apresentou os menores valores para luminosidade, o que já era esperando, devido aos lipídeos incorporados nas soluções filmogênicas dos filmes C4 apresentam coloração amarelo forte tendendo ao marrom. Os filmes C4 apresentaram também maior tendência a coloração amarelo-esverdeada em relação aos demais filmes. Percebe-se que nos filmes C3 e C4 a adição de tocoferóis à formulação filmogênica levou a diminuição do parâmetro de luminosidade (L^*) indicando perda da luminosidade em relação ao filme controle (C1). A adição de tocoferóis também levou a diminuição do parâmetro de cromaticidade a^* , indicando tendência a diminuição do tom vermelho e levou também ao aumento do parâmetro de cromaticidade b^* indicando a intensificação do tom amarelos para os filmes C3 e C4 (Tabela 2).

Os filmes C4 destoaram significativamente quanto a diferenciação de cor (ΔE) quando comparados aos filmes controle (C1), apresentando maior diferenciação de cor em relação aos demais filmes.

Os filmes tiveram ganhos de saturação (C^*) e tonalidade (h°) conforme incorporação de diferentes componentes, sendo que os maiores valores obtidos para tonalidade e saturação foram observados para o filme C4 que tem maior concentração de componentes entre todos os filmes.

Analisando ainda a Tabela 2 pode-se observar que os filmes de CMC pura (C1) apresentaram os menores valores para opacidade, seguido do filme C2, e dos filmes C3 e C4 respectivamente. Pode-se observar que a adição de lecitina e tocoferóis nos filmes exerceu efeito significativo sobre os parâmetros de opacidade dos filmes, mesmo assim, os filmes apresentaram baixa opacidade, ou seja, alta transparência.

Respostas semelhantes à incorporação de lipídeos em filmes foram encontradas por Martins et al., (2012) ao incorporar alfa tocoferóis em filmes à base de quitosana, ao analisar os parâmetros de cor e opacidade dos filmes. Os autores observaram que a incorporação de tocoferóis ocasionou queda nos parâmetros L^* e a^* , elevação no parâmetro b^* e também aumento no parâmetro de opacidade dos filmes.

3.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.5.1 Tração

Mecanicamente, os filmes de carboximetilcelulose adicionados ou não de lipídeos se comportaram de maneira semelhante, o que pode ser visto facilmente na Tabela 3. As formulações C1, C2 e C3 não diferiram entre elas para as propriedades de tensão máxima na tração e tensão máxima na ruptura, indicando que a incorporação dos aditivos não exerceu influência para essa propriedade, não havendo diferença estatística para a máxima força suportada pelos filmes antes da ruptura. Para o filme C4 (adição de 0,25% de tocoferóis) pode ser observada aumento significativo da resistência mecânica em relação aos outros filmes para a máxima tensão suportada pelo filme.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas dos filmes ativos biodegradáveis à base de carboximetilcelulose

Propriedades mecânicas	Formulação			
	C1	C2	C3	C4
Fmáx tração (N)	8 ^a ± 2	5,3 ^b ± 0,9	7 ^{ab} ± 2	6,9 ^{ab} ± 0,6
Tensão máx tração (MPa)	2,3 ^b ± 0,5	1,9 ^b ± 0,4	2,2 ^b ± 0,6	3,1 ^a ± 0,3
Elongação máx ruptura (%)	150 ^b ± 10	169 ^a ± 8	180 ^a ± 11	88 ^c ± 2
Módulo Young (MPa)	7 ^b ± 2	4 ^c ± 1	4 ^c ± 2	12 ^a ± 2

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada propriedade apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Os valores de tensão na ruptura apresentados na Tabela 3 para os filmes foram baixos, quando comparados a literatura (Arik Kibar & Us, 2013; Ghorpade, Dias, Mali, & Mulla, 2019; Marcos et al., 2014; Martelli et al., 2017).

Para a propriedade de alongação, ambos os filmes apresentaram boa alongação apresentando valores elevados quando comparados com a literatura (Arik Kibar & Us, 2013; Martelli et al., 2017; Martins et al., 2012), indicando efeito positivo das interações entre polímero e aditivos. Os valores de alongação foram determinados entre 88 - 180 %.

Os filmes de carboximetilcelulose adicionados de lecitina e lecitina + 0,125% de tocoferóis (C2 e C3, respectivamente) apresentaram maiores valores de alongação do que os filmes de carboximetilcelulose dos tratamentos sem adição de tocoferóis e adicionados de 0,25% de tocoferóis (C1 e C4, respectivamente). Neste caso, nota-se que as propriedades mecânicas de alongação do filme de amido foram melhoradas pela

incorporação dos lipídeos na formulação da película com lecitina. Pode-se afirmar que os lipídeos ao se ligar com a proteína (lecitina) promoveram efeitos plastificantes na matriz polimérica dos filmes aumentando o volume livre entre as cadeias do polímero, diminuindo as forças intermoleculares e, assim, aumentando a flexibilidade e extensibilidade dos filmes (Romero-Bastida et al., 2005).

O filme C4 (filme controle composto apenas por CMC, sorbitol e água) apresentou-se como menos elástico dentre os demais, ele obteve o menor valor para propriedade de alongação dentre todos. Porém, pode-se observar também através destes resultados que, possivelmente a quantidade de lecitina utilizada não foi suficiente para se ligar a maior proporção de lipídeos adicionada.

Os filmes apresentaram valores entre 4 e 12 MPa para o módulo de elasticidade e foi observada diferença estatística entre as diferentes formulações dos filmes, sendo que C4 diferiu-se estatisticamente dos demais apresentando o maior valor de rigidez, seguido do filme controle C1. Assim como para a tensão máxima na ruptura a incorporação de lipídeos (tocoferóis) nas proporções de 0,125% não influenciou a diferenciação para o parâmetro de rigidez dos filmes quando comparados ao tratamento C2 sem adição de lipídeos. No estudo de Martelli et al. (2017), foram encontrados valores entre 1757 ± 13 e 2350 ± 22 MPa para o módulo de elasticidade de filmes de CMC contendo alfa-tocoferóis.

3.5.2 Perfuração

Na Figura 6 são apresentados os gráficos das análises de compressão para força máxima em perfuração e deformação para as diferentes formulações de filmes biodegradáveis de CMC.

Os resultados para força máxima de resistência a perfuração para os filmes variaram entre 11,71 a 17,31 N. O filme C1 não diferiu estatisticamente dos demais filmes para a força máxima em ruptura, o filme C4 diferiu dos filmes C2 e C3, e os filmes C3 e C4 não diferiram entre si (Figura 6a). Embora os filmes C3 e C4 tenham apresentado maior resistência mecânica em relação ao filme de C1 (CMC pura) essa propriedade mecânica foi estatisticamente semelhante ao filme de CMC pura.

De acordo com os resultados obtidos para os filmes com adição de tocoferóis (C3 e C4) pode-se observar que a elevação do teor de tocoferóis presente nos filmes de 0,125 para 0,25% provocou redução na força de ruptura de 15,96 para 11,71 N.

Valores semelhantes em força máxima de ruptura em punção (13,23 a 14,03 N) foram encontrados para filmes biodegradáveis à base de poliésteres contendo de conteúdo e extrato de folhas de oliveira e alfa tocoferóis (Marcos et al., 2014). Neste mesmo estudo, pode-se observar similaridade do comportamento dos filmes quando adicionados de tocoferóis em relação ao presente estudo, em que maior concentração de alfa tocoferóis, quando adicionada as formulações, levou à redução na resistência dos filmes em comparação aos filmes adicionados de concentração intermediária de alfa tocoferóis.

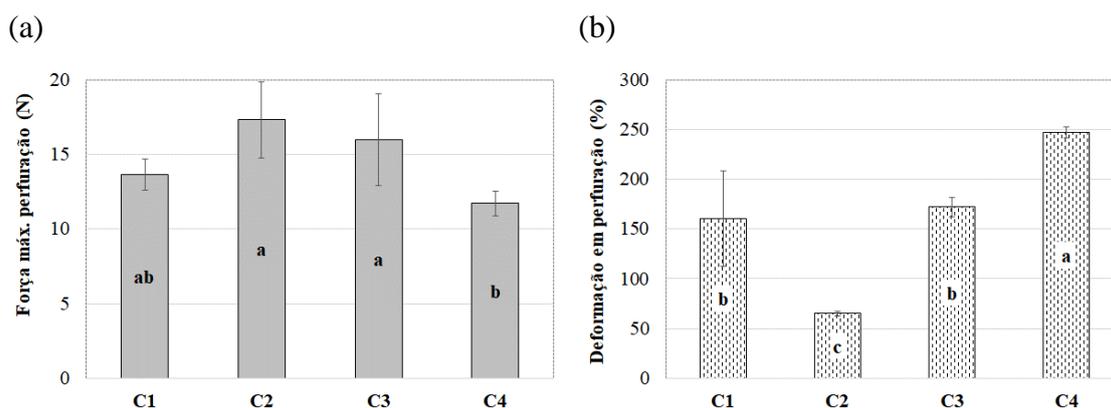


Figura 6 - Valores de força máxima (a) e Deformação (b) em perfuração para filmes ativos biodegradáveis de CMC.

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentado na figura, valores médios dentro de um mesmo gráfico com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

A taxa de deformação dos filmes de CMC obteve variação entre 65,34 a 247,21% para as diferentes formulações. O filme C4, apresentou a maior taxa de deformação entre todos (247,21 %) diferindo significativamente dos demais filmes para essa propriedade. Os filmes C3 e C1 apresentaram similaridade para a taxa de deformação comprovada estatisticamente. O filme C2 diferiu-se significativamente dos demais filmes para o comportamento em deformação, apresentando a menor taxa encontrada para essa propriedade (Figura 6b).

Para a deformação na ruptura das formulações C3 e C4, pode-se observar que a elevação do teor de tocoferóis de 0,125 para 0,25%, respectivamente, favoreceu ao aumento da resposta deformação na ruptura para perfuração variando de 171,91 a 247,21%, e gerando diferença significativa entre estas formulações.

Nota-se ao observar os resultados de força máxima na ruptura e deformação na ruptura para o filme C2 que, a adição de lecitina de soja na solução filmogênica pode estar associada a maior resistência e menor deformação encontrada para o filme.

3.6 PERMEABILIDADE AO VAPOR DE ÁGUA

As propriedades de permeabilidade ao vapor de água dos filmes biodegradáveis de CMC encontram-se indicados na Tabela 4.

De acordo com a análise estatística aplicada aos resultados desta análise é possível comprovar diferenças estatísticas entre a permeabilidade dos filmes com adição de tocoferóis em relação aos filmes sem adição de tocoferóis. A incorporação de lipídeos na matriz polimérica dos filmes influenciou positivamente a permeabilidade dos mesmos, os filmes com adição de tocoferóis apresentaram menor taxa de transmissão de vapor de água (TTVA) e conseqüentemente menor permeabilidade ao vapor de água (PVA).

Analisando a Tabela 4, observa-se que o filme controle (C1) e o filme C2 (filme com adição de lecitina) apresentaram similaridade para a velocidade de permeação do vapor de água, apresentando valores bem próximos e apresentaram os maiores valores de permeabilidade ao vapor de água ao apresentar maiores valores de ganho de massa por hora e taxa de transmissão de vapor de água. Pode-se afirmar que a adição da lecitina de soja não exerceu contribuição para aumento da resistência do filme à permeação de vapores de água em relação ao filme controle. Os filmes C1 e C2 diferiram-se estatisticamente dos filmes com lipídeos em sua composição C3 e C4.

Os filmes C3 e C4 apresentaram os melhores valores para propriedade de permeabilidade ao apresentarem os menores valores de permeação. Tal fato se deve a formação de uma rede coesa e de característica hidrofóbica esperada com fortes ligações entre os lipídeos e o biopolímero dos filmes, que ocasionou maior espessura desses filmes e conseqüentemente menor permeabilidade dos mesmos. Em ambos, os filmes C3 e C4, o efeito hidrofóbico dos tocoferóis em conjunto com a lecitina é pronunciado na formulação, e possivelmente as cadeias poliméricas tenham sido parcialmente imobilizadas na interface com as partículas lipídicas, tornando-se menos móveis e reduzindo a difusividade da água através das cadeias, e ocasionando assim a redução nos valores de permeabilidade (Martelli et al., 2017), conforme esperado.

Tabela 4 - Permeabilidade ao vapor de água para as diferentes formulações de filmes biodegradáveis de CMC

Formulações	Ganho de massa por hora (g h ⁻¹)	TTVA (g h ⁻¹ m ⁻²)	PVA (g h ⁻¹ m ⁻² kPa ⁻¹)
C1	0,0132±0,0009 (7,0)	10,5 ^a ±0,7 (7,0)	0,51 ^a ±0,04 (7,0)
C2	0,0131±0,0006 (4,9)	10,4 ^a ±0,5 (4,9)	0,51 ^a ±0,02 (4,9)
C3	0,0119±0,0008 (7,1)	9,4 ^b ±0,7 (7,2)	0,46 ^b ±0,03 (7,1)
C4	0,0109±0,0008 (4,0)	8,6 ^b ±0,6 (7,0)	0,42 ^b ±0,03 (7,0)

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada propriedade apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras iguais não são estatisticamente diferentes em um nível ($p < 0,05$).

*TTVA – Taxa de transmissão de vapor de água; **PVA – Permeabilidade ao vapor de água.

Quando observados os resultados para o ganho de massa da célula de permeação, os valores encontrados para taxa de permeabilidade ao vapor de água e para a permeabilidade de vapor de água são melhores explicados. Os filmes que apresentaram maior ganho de massa em percentual também apresentaram maior permeação do vapor de água, e em consonância a tais fatos, a taxa de transmissão de vapor também foi maior por considerar o mesmo período de tempo e mesmas condições de armazenamento.

Comportamento semelhante para permeabilidade foi encontrado por (Martelli et al., 2017) em filmes de CMC contendo alfa-tocoferóis, onde a presença dos lipídeos em conjunto com a lecitina de soja atribuíram redução nos valores de permeabilidade ao vapor de água para os filmes em comparação aos filmes de CMC com adição de outros plastificantes como o Tween 80 e sem adição de lecitina. Os valores encontrados por estes autores foram de $4,02 \pm 0,49 \times 10^3$ g h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹ para filmes de CMC puro, e entre $4,61 \pm 0,22$ a $9,08 \pm 0,93 \times 10^3$ g h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹ para filmes de CMC contendo tocoferóis.

Resultados semelhantes também foram encontrados por (Li, Shoemaker, Ma, Shen, & Zhong, 2008), os autores obtiveram resultados entre 0,625 e 0,764 g h⁻¹ m⁻² kPa⁻¹ para permeabilidade ao vapor de água de filmes de amido de arroz adicionados de carboximetilcelulose. Os filmes emulsão compostos por hidrocolóides e lipídeos resultam em melhor funcionalidade do que os filmes produzidos com apenas um componente, especialmente no que diz respeito às propriedades de barreira à água (Galus & Kadzińska, 2015). As propriedades de barreira dos filmes afetadas positivamente, pelas interações entre os grupos ativos do aditivo (por exemplo, polifenóis) e a matriz do filme também é relatada (Ganiari, Choulitoudi, & Oreopoulou, 2017).

3.7 PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES

Os antioxidantes naturais podem substituir os aditivos químicos e são preferencialmente aceitos pelos consumidores. Seu efeito sobre as propriedades antioxidantes de vários filmes (quitosana, derivados de celulose, gelatina etc.) são amplamente discutidos. A capacidade de retardar a oxidação dos alimentos é estudada em relação aos componentes ativos (Ganiari et al., 2017).

Os filmes dos tratamentos que possuem tocoferóis em sua composição apresentaram os maiores valores para atividade antioxidante apresentando similaridade no comportamento antioxidante para ambos os métodos utilizados. Os tratamentos C1 e C2, diferiram significativamente dos demais tratamentos apresentando os menores valores para atividade antioxidante por ambos os métodos de captura de radicais livres estudados, assim como também os menores valores de compostos fenólicos (Tabela 5).

Tabela 5- Atividades antioxidantes e compostos fenólicos totais para as diferentes formulações de filmes

Formulações	DPPH	ABTS	Compostos fenólicos totais
	($\mu\text{M Trolox g}^{-1}$)	($\mu\text{M Trolox g}^{-1}$)	(mg GAE 100 g^{-1})
C1	98 ^b ±4 (3,9)	160 ^c ±7 (4,2)	10,8 ^c ±0,1 (0,9)
C2	109 ^b ±4 (3,5)	207 ^b ±20 (9,8)	11,9 ^c ±0,9 (2,3)
C3	1210 ^a ±10 (0,8)	2176 ^a ±2 (0,1)	140 ^b ±3 (2,0)
C4	1218 ^a ±7 (0,6)	2179 ^a ±2 (0,1)	164 ^a ±3 (1,4)

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis). Para cada propriedade apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Conforme esperado, as maiores atividades antioxidantes apresentadas para o método de captura de radicais DPPH foram observadas para os tratamentos C3 e C4, ambos apresentaram altos valores de atividade de eliminação de radicais livres e foram similares estatisticamente entre si (Tabela 5).

Os altos valores de atividade de eliminação de radicais livres encontrados para estes filmes são atribuídos a presença dos compostos antioxidantes nessas formulações, os tocoferóis, que possuem em sua estrutura química a presença de uma hidroxila fenólica que atribui atividade antioxidante a esses compostos. Tais resultados confirmaram a estabilidade da atividade antioxidante após o processamento das soluções filmogênicas.

Mirzaei-Mohkam, Garavand, Dehnad, Keramat, & Nasirpour, (2019) ao estudarem a incorporação de nanocápsulas de α -tocoferol em filmes de CMC, constatou

que existiu relação linear ascendente entre o percentual de nanocápsulas de α -tocoferol incorporadas aos filmes de CMC e a atividade de remoção de radicais livres de DPPH, comportamento esse semelhante ao observado pela incorporação de tocoferóis nos filmes do presente estudo.

Capacidades antioxidantes semelhantes as capacidades encontradas para os filmes C3 e C4 são relatadas na literatura. Marcos et al., (2014) encontram para filmes de poliésteres contendo alfa-tocoferol valores de atividade antioxidante de 424,65 $\mu\text{M Trolox g}^{-1}$ (filmes 2,82% de alfa tocoferol), 709,92 $\mu\text{M Trolox g}^{-1}$ (filmes com 5,64% de alfa tocoferol), e 1480,43 $\mu\text{M Trolox g}^{-1}$ (filmes com 5,64% de alfa tocoferol).

Os resultados para capacidade antioxidante pela captura de radicais estáveis ABTS foram expressos como valores de capacidade antioxidante equivalentes ao Trolox, e são também apresentados na Tabela 5. Como é mostrado na Tabela, houve aumento da capacidade antioxidante com a adição de tocoferóis na composição das soluções filmogênicas, assim como para a atividade antioxidante pelo método de DPPH. Noronha et al. (2014) também encontraram efeitos positivos para atividade de captura de radicais ABTS conforme adição de diferentes percentuais de tocoferóis nanoencapsulados em filmes de metilcelulose (MC).

Não foram observadas diferenças na capacidade de eliminação de radicais ABTS entre as formulações C3 e C4 (Tabela 5). Os filmes C2 e C3 diferiram-se entre si e entre os demais filmes analisados. Pode-se concluir que a capacidade antioxidante dos filmes não foi eliminada pelo processo térmico de formação dos filmes. Pode-se afirmar que o poder antioxidante dos filmes foi proporcional a quantidade dos compostos antioxidantes adicionados.

Assim, como para as atividades antioxidantes, os tratamentos C3 e C4 também apresentaram os maiores teores de compostos fenólicos totais entre todos os tratamentos, e, pode-se correlacionar que, tais resultados se devem também a presença dos componentes lipofílicos tocoferóis na matriz polimérica destas formulações, devido a presença do anel aromático fenólico das estruturas dos tocoferóis (Figura 5). Os resultados para atividade antioxidante e conteúdo de fenólicos são correlacionáveis entre si, uma vez que os filmes com maiores atividades antioxidantes apresentaram também maior concentração de compostos fenólicos e, os filmes com menores atividades antioxidantes apresentaram menores concentrações de conteúdo fenólico.

Os resultados para o uso de antioxidantes naturais em filmes são bastante promissores e pesquisas adicionais sobre a liberação de compostos antioxidantes nos

alimentos, o efeito nas propriedades sensoriais e a aplicação em outros alimentos lipídicos podem incentivar a aplicação prática (Ganiari et al., 2017).

3.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)

O efeito do tocoferol em filmes de CMC foi avaliado por análises FT-IR ATR, quando compostos são misturados, ligações físicas e interações químicas são refletidas por mudanças nas características dos picos espectrais. Os espectros para os filmes em estudo são mostrados na Figura 7.

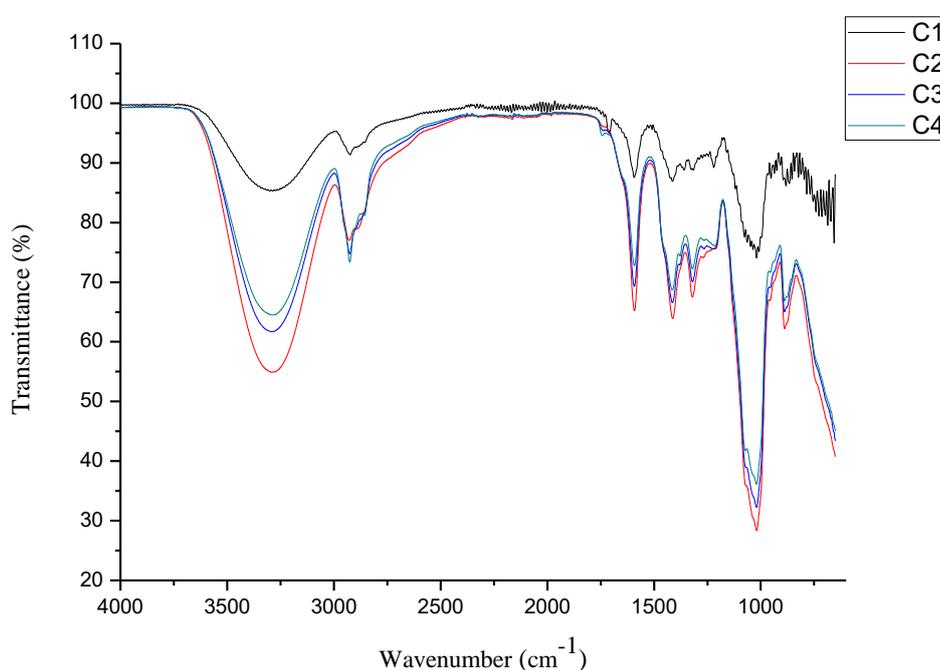


Figura 7 - Espectros de FT-IR para os diferentes filmes de CMC.

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Os espectros de FTIR dos filmes foram semelhantes entre si. No entanto, a análise dos espectros possibilitou a identificação de possíveis interações entre os grupos hidroxilas e os agrupamentos amins da lecitina para os filmes C2, pelo pico mais pronunciado na região de 3.292, quando comparado ao filme C1 (Figura 7). Já para os filmes C3 e C4 estes grupamentos podem estar interagindo com os tocoferóis presentes nas soluções.

Picos de absorção na região de 3000 a 3500 cm^{-1} tiveram mudanças e ampliações, possivelmente devido à incorporação de tocoferóis na matriz polimérica. Nos filmes C3

e C4, quando na presença dos tocoferóis, observa-se repulsão aos grupamentos hidroxilas, e interação dos tocoferóis com os grupamentos aminas. Devido os diferentes tipos de tocoferóis presentes na solução, apesar de C4 ter mais tocoferóis em relação a C3, algum dos tocoferóis presentes no mix utilizado (α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol ou δ -tocoferol), pode ter interagido mais do que os outros promovendo mudança na faixa de onda e ocasionando menor transmitância em C4.

Observa-se também que, a mudança na faixa espectral na região de 3000 a 3500 cm^{-1} mostra que conforme o aumento da concentração de tocoferóis na solução, maior a interação com as aminas presentes na solução, e menor o pico de absorção naquela região.

Ambos os filmes, C3 e C4, apresentaram pico espectral próximo a faixa de 1.000 cm^{-1} , e está relacionado a presença das hidroxilas fenólicas do anel aromático dos tocoferóis de sua composição.

3.9 BIODEGRADABILIDADE

Ao sétimo dia não foi possível identificar resíduos de filme nos solos, e conclui-se então que ele havia se degradado. Os resultados sugerem que os filmes são suscetíveis ao processo de biodegradação em solo podendo ser pela consequente exposição aos microrganismos presentes no solo.

São apresentadas nas Figuras 8 a 11 as imagens da evolução do processo de biodegradação dos filmes de CMC de diferentes formulações, para os dias 0, 1, 2, 3, 4 e 7 da análise de biodegradabilidade.

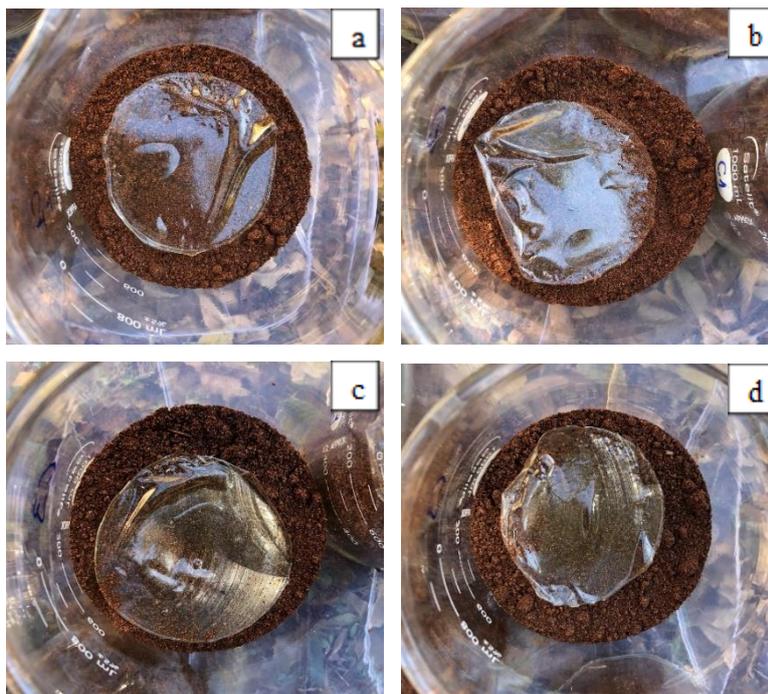


Figura 8 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no dia inicial de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).
Composição filmes: C1 (cmc + sorbitol), C2 (cmc + sorbitol + lecitina de soja), C3 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

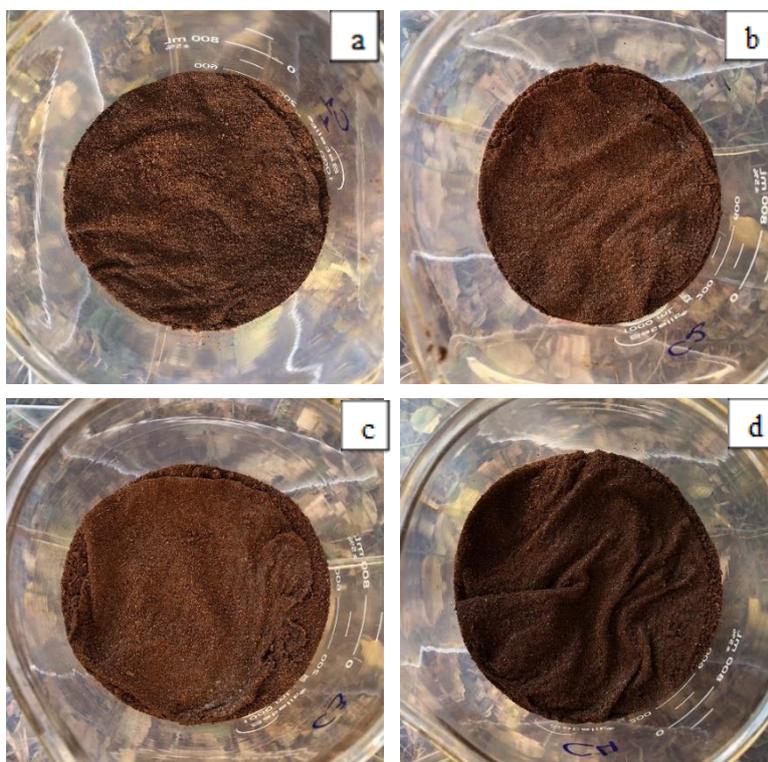


Figura 9 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no 1º dia de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).
Composição dos filmes: C1 (cmc + sorbitol), C2 (cmc + sorbitol + lecitina de soja), C3 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

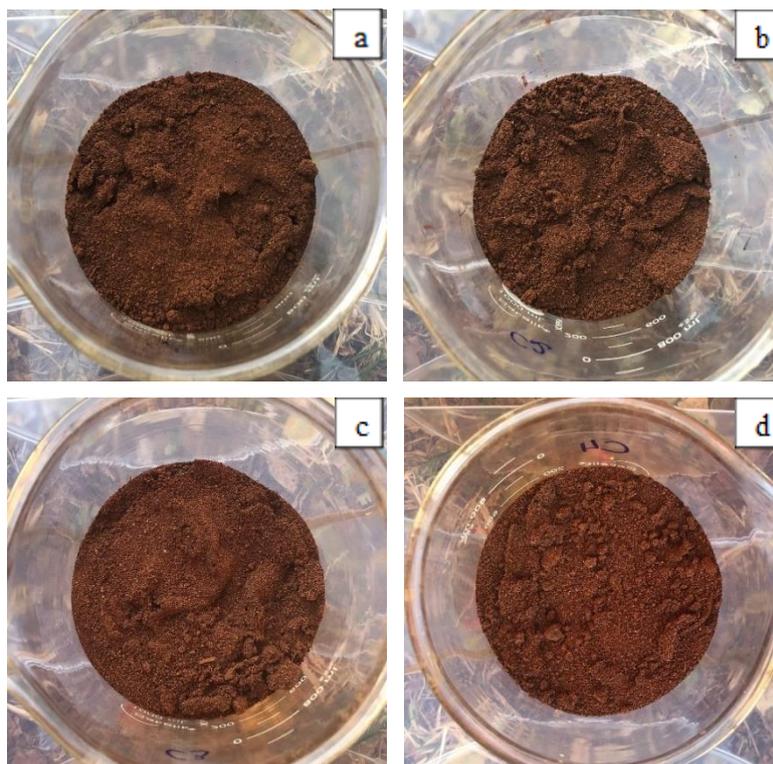


Figura 10 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no 2º dia de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).
Composição dos filmes: C1 (cmc + sorbitol), C2 (cmc + sorbitol + lecitina de soja), C3 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

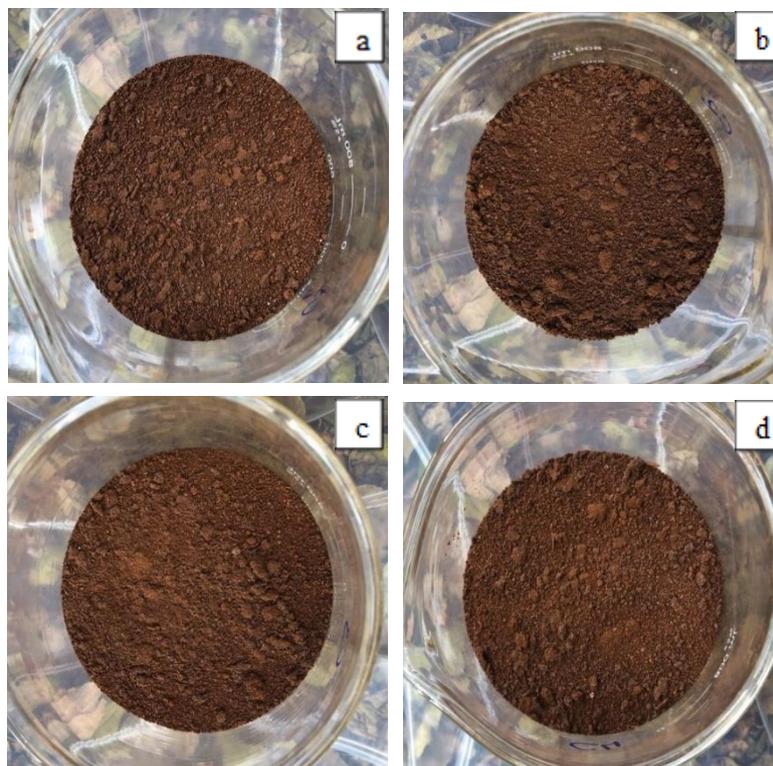


Figura 11 - Imagens dos filmes de carboximetilcelulose no 7º dia de análise de biodegradabilidade: filme C1 (a), filme C2 (b), filme C3 (c) e filme C4 (d).
Composição dos filmes: C1 (cmc + sorbitol), C2 (cmc + sorbitol + lecitina de soja), C3 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

4. CONCLUSÕES

Os filmes apresentaram boa aparência, apresentando-se luminosos e claros e com boas propriedades mecânicas. Os tratamentos com adição de tocoferol se destacaram para as propriedades antioxidantes, conteúdo de compostos fenólicos totais e propriedades de barreira ao vapor de água.

Os filmes adicionados de tocoferóis podem ser uma solução para o armazenamento de alimentos que necessitam de barreira a umidade e barreira a luz, e que não possam perder água para o exterior, sendo assim uma excelente alternativa para o armazenamento de alimentos de alto conteúdo de lipídeos como castanha-do-Brasil.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Dra. Katiuchia Pereira Takeuchi, por toda dedicação e empenho dedicados ao desenvolvimento do trabalho, aos meus coorientadores Dra. Mariana Buranelo Egea, Dra. Geovana Rocha Plácido e Dr. Leonardo Gomes de Vasconcelos, pelo apoio fundamental na realização do trabalho e a todos colegas que ajudaram de alguma forma na concretização da pesquisa. Agradeço também aos Laboratórios do IFGoiano (LabBBio, Biotecnologia, Central Analítica e Pós-Colheita de Produtos Vegetais) e aos Laboratórios da UFG (LabMulti e CRTI) pelas realizações das análises

FINANCIAMENTO

Financiamento: Este trabalho foi apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás -FAPEG (concessão de bolsa de estudos: Chamada 003/2018, Processo N°: 2018 1026 7000 501), pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Mato Grosso -FAPEMAT (n° de concessão 222927/2015, e pelo CNPQ (n° de concessão 445648/2014-7) e *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.*

5. REFERÊNCIAS

- Arik Kibar, E. A., & Us, F. (2013). Thermal, mechanical and water adsorption properties of corn starch–carboxymethylcellulose/methylcellulose biodegradable films. *Journal of Food Engineering*, 114(1), 123–131. <https://doi.org/10.1016/J.JFOODENG.2012.07.034>
- ASTM-D882-12. (2012). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. In *Book of Standards: ASTM International*.

- ASTM E96/E96M – 10. (2011). Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials. In *Book of Standards: ASTM International*.
- Avila-Sosa, R., Hernández-Zamoran, E., López-Mendoza, I., Palou, E., Jiménez Munguía, M. T., Nevárez-Moorillón, G. V., & López-Malo, A. (2010). Fungal inactivation by Mexican oregano (*Lippia berlandieri* Schauer) essential oil added to amaranth, chitosan, or starch edible films. *Journal of Food Science*, 75(3), M127-33. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2010.01524.x>
- Azzi, A. (2019, September 1). Tocopherols, tocotrienols and tococomonoenols: Many similar molecules but only one vitamin E. *Redox Biology*, Vol. 26. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2019.101259>
- Bolumar, T., Andersen, M. L., & Orlien, V. (2011). Antioxidant active packaging for chicken meat processed by high pressure treatment. *Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.05.082>
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- Bravin, B., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2004). Influence of emulsifier type and content on functional properties of polysaccharide lipid-based edible films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1021/jf040065b>
- Galus, S., & Kadzińska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.07.011>
- Ganiari, S., Choulitoudi, E., & Oreopoulou, V. (2017). Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. *Trends in Food Science & Technology*, 68, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.009>
- Ghorpade, V. S., Dias, R. J., Mali, K. K., & Mulla, S. I. (2019). Citric acid crosslinked carboxymethylcellulose-polyvinyl alcohol hydrogel films for extended release of water soluble basic drugs. *Journal of Drug Delivery Science and Technology*, 52, 421–430. <https://doi.org/10.1016/J.JDDST.2019.05.013>
- GONTARD, N., DUCHEZ, C., CUQ, J. -L., & GUILBERT, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science & Technology*. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1994.tb02045.x>
- Hassan, B., Chatha, S. A. S., Hussain, A. I., Zia, K. M., & Akhtar, N. (2018). Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.097>
- Javanbakht, S., & Shaabani, A. (2019). Carboxymethyl cellulose-based oral delivery systems. *International Journal of Biological Macromolecules*, 133, 21–29. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.04.079>
- Larrauri, M., Demaría, M. G., Ryan, L. C., Asensio, C. M., Grosso, N. R., & Nepote, V. (2016). Chemical and Sensory Quality Preservation in Coated Almonds with the Addition of Antioxidants. *Journal of Food Science*, 81(1), S208-15. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.13164>
- Li, Y., Shoemaker, C. F., Ma, J., Shen, X., & Zhong, F. (2008). Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. *Food Chemistry*, 109(3), 616–623. <https://doi.org/10.1016/J.FOODCHEM.2008.01.023>
- Ma, Q., Zhang, Y., Critzer, F., Davidson, P. M., Zivanovic, S., & Zhong, Q. (2015). Physical, mechanical, and antimicrobial properties of chitosan films with

- microemulsions of cinnamon bark oil and soybean oil. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.07.036>
- Marcos, B., Sárraga, C., Castellari, M., Kappen, F., Schennink, G., & Arnau, J. (2014). Development of biodegradable films with antioxidant properties based on polyesters containing α -tocopherol and olive leaf extract for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.04.002>
- Martelli, S. M., Motta, C., Caon, T., Alberton, J., Bellettini, I. C., do Prado, A. C. P., ... Soldi, V. (2017). Edible carboxymethyl cellulose films containing natural antioxidant and surfactants: α -tocopherol stability, in vitro release and film properties. *LWT - Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.026>
- Martins, J. T., Cerqueira, M. A., & Vicente, A. A. (2012). Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids*. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.06.011>
- Mirzaei-Mohkam, A., Garavand, F., Dehnad, D., Keramat, J., & Nasirpour, A. (2019). Optimisation, antioxidant attributes, stability and release behaviour of carboxymethyl cellulose films incorporated with nanoencapsulated vitamin E. *Progress in Organic Coatings*. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.026>
- Noronha, C. M., de Carvalho, S. M., Lino, R. C., & Barreto, P. L. M. (2014). Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with α -tocopherol nanocapsules. *Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.02.159>
- Romero-Bastida, C. A., Bello-Pérez, L. A., García, M. A., Martino, M. N., Solorza-Feria, J., & Zaritzky, N. E. (2005). Physicochemical and microstructural characterization of films prepared by thermal and cold gelatinization from non-conventional sources of starches. *Carbohydrate Polymers*. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.01.004>
- Rufino, M. do S. M., Alves, R. E., Sousa De Brito, E., Maia De Moraes, S., De Goes Sampaio, C., Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. D. (2007). *Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS +*.
- Shahidi, F., & Zhong, Y. (2005). Lipid Oxidation: Measurement Methods, in : Edible oil and fat products: chemistry, properties, and health effects, volume: 1. *Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Sixth Edition, Edited by Fereidoon Shahidi. Copyright # 2005 John Wiley & Sons, Inc.*
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1998). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Sozer, N., & Kokini, J. L. (2009). Salvia-Trujillo, L., Soliva-Fortuny, R., Rojas-Graü, M. A., McClements, D. J., & Martín-Belloso, O. (2017). Edible nanoemulsions as carriers of active ingredients: a review. Annual review of food science and technology, 8, 439-466. *Trends in Biotechnology*. <https://doi.org/10.1016/J.TIBTECH.2008.10.010>
- Stoll, L., Silva, A. M. D., Costa, T. M. H., Flôres, S. H., & Rios, A. D. O. (2017). Active biodegradable film with encapsulated anthocyanins: Effect on the quality attributes of extra-virgin olive oil during storage. *Journal of Food Processing and Preservation*, 41, 213–218.
- Vermeiren, L., Devlieghere, F., Van Beest, M., De Kruijf, N., & Debevere, J. (1999). Developments in the active packaging of foods. *Trends in Food Science and Technology*.

CAPÍTULO II

**REVESTIMENTO COMESTÍVEL ATIVO PARA CONTROLE DE OXIDAÇÃO
LIPÍDICA EM CASTANHAS DO BRASIL**

(Normas de acordo com a revista Food Hydrocolloids)

RESUMO

Soluções filmogênicas à base de carboximetilcelulose (CMC) contendo sorbitol, lecitina de soja e diferentes concentrações de tocoferóis (0,125% e 0,250% de mix de tocoferóis) foram produzidos a fim de se avaliar o efeito da adição destes compostos antioxidantes lipídicos (tocoferóis) e surfactantes (lecitina) nas propriedades dos filmes de CMC. As soluções foram caracterizadas quanto a suas propriedades reológicas, ópticas, antioxidantes, conteúdo fenólico e estabilidade, e então aplicadas na forma de revestimento comestível em castanhas-do-Brasil inteiras e quebradas. As castanhas revestidas bem como as castanhas controles foram avaliadas quanto ao ganho de massa e grau de oxidação do seu conteúdo lipídico. Especial ênfases foram dadas as suas propriedades antioxidantes das soluções, tendo em vista que são propriedades decisivas na utilização das soluções como revestimento a fim de atuar na prevenção/retardamento da oxidação lipídicas das castanhas. As soluções apresentaram caráter pseudoplástico, a viscosidade das soluções variou conforme mudança da temperatura e os módulos G' e G'' foram dependentes das faixas de frequências aplicadas. As castanhas revestidas apresentaram estabilidade oxidativa frente a formulação T4 de revestimento para o período de armazenamento estudado.

Palavras-chave: revestimentos comestíveis; atividade antioxidante; oxidação lipídica; embalagem ativa; propriedades reológicas; estabilidade de emulsões.

CHAPTER 2
**ACTIVE EDIBLE COATING FOR LIPID OXIDATION CONTROL IN BRAZIL
NUTS**

(Standards according to Food Hydrocolloids magazine)

ABSTRACT

Carboxymethylcellulose (CMC) filmogenic solutions containing sorbitol, soy lecithin and different tocopherol concentrations (0.125% and 0.250% tocopherol mix) were produced in order to evaluate the addition effect of these lipid antioxidant compounds (tocopherols) and surfactants (lecithin) on CMC films properties. The solutions were characterized for their rheological, optical, antioxidant, phenolic content and stability, and then applied as an edible coating to whole and broken Brazil nuts. Coated nuts as well as control nuts were evaluated for mass gain and lipid oxidation degree. Special emphasis has been given to the solutions antioxidant properties, as they are decisive to use of the solutions as a coating to prevent or to retard the nuts lipid oxidation. The solutions had a pseudoplastic character, the viscosity varied as the temperature changed and the modules G' and G'' were dependent of the applied frequency ranges. The coated nuts showed oxidative stability against the T4 coating formulation for the storage period studied.

Keywords: edible coatings; antioxidant activity; lipid oxidation; active packaging; rheological properties; emulsion stability.

1. INTRODUÇÃO

A oxidação, formação de radicais livres e reações de eliminação ocorrem não apenas no corpo humano, mas em todos os organismos vivos e sistemas biológicos. Assim, a comida não é diferente e processos de auto-oxidação, peroxidação lipídica e outros tipos de oxidação são extremamente comuns. Os antioxidantes adicionados aos alimentos, têm a mesma missão que os antioxidantes endógenos do corpo humano, eles devem proteger os alimentos contra esses ataques, conservando suas propriedades organolépticas, de textura e de segurança dos alimentos (Carocho, Morales, & Ferreira, 2018).

A oxidação lipídica é uma das principais causas de deterioração dos alimentos. Isso pode ser retardado pela adição de antioxidantes aos alimentos ou pelo uso de embalagens a vácuo ou em atmosfera modificada. Uma abordagem recente é a aplicação de antioxidantes em embalagens ativas (Ganiari, Choulitoudi, & Oreopoulou, 2017).

Os antioxidantes alimentares são utilizados para evitar, entre outros, a auto-oxidação e oxidação dos alimentos, estabilizando os lipídios e outros compostos alimentares, evitando a cascata de reações oxidativas, e também interrompendo essas reações quando elas não podem ser evitadas (Carocho et al., 2018).

O controle da oxidação é um importante desafio para a indústria processadora de castanhas-do-Brasil, uma vez que durante o descascamento e o beneficiamento as amêndoas ficam expostas a fatores desencadeadores de oxidação (Zajdenweg, 2011).

Dentro deste contexto, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adição de lecitina e tocoferóis nas propriedades reológicas de soluções formadoras de revestimentos de carboximetilcelulose (CMC), e examinaram-se em detalhes as características antioxidantes das soluções, bem como os efeitos da aplicação dessas soluções de revestimentos aplicadas em castanhas-do-Brasil inteiras e castanhas-do-Brasil injuriadas durante o beneficiamento. Dados importantes para avaliar possíveis aplicações desses revestimentos em alimentos de alto conteúdo lipídico para prevenção/retardamento de processos de oxidação lipídica.

2. METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

As matérias-primas utilizadas na elaboração dos filmes foram todas de grau alimentício fornecidas ou doadas por empresas produtoras/distribuidoras de ingredientes alimentícios. A carboximetilcelulose sódica (CMC) utilizada no estudo foi a CMC Cekol 30000 (pureza mínima de 99,5%) gentilmente doada pelas Empresas Vogler Ingredients e Cp Kelco, o sorbitol foi utilizado na forma sólida (em pó) adquirido na empresa Pryme Foods e a vitamina E foi utilizada na forma de um mix de tocoferóis (Mixed tocopherols 95% DSM Nutritional Products) de composição α -tocoferol: 0–15%; β -tocoferol: < 5%; γ -tocoferol: 55–75%; δ -tocoferol: 20–30%, foi gentilmente doado pela empresa Tovani Benzaquen. As castanhas utilizadas foram gentilmente doadas pela Cooperativa Mista de Guariba-MT (COMIGUA), localizada em Guariba, distrito de Colniza-MT.

As análises foram realizadas em parcerias com os laboratórios do IFGoiano - Campus Rio Verde (LaBBio, Biotecnologia de Alimentos, Pós-colheita de frutas e hortaliças, Pós-colheita de produtos vegetais, Central Analítica), laboratórios da UFG Campus Smambaia (LabMulti e CRTI) e UFMT Campus Cuiabá.

2.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

As soluções de revestimento foram preparadas segundo metodologia descrita por Larrauri et al. (2016), com algumas modificações. Foram preparados misturando 1,0% (m m^{-1}) de carboximetilcelulose, 1,9% (m m^{-1}) de sorbitol e 97,6% (m m^{-1}) de água destilada, como formulação controle.

Primeiramente o sorbitol foi dissolvido em água destilada em agitação constante por 5 minutos (solução A), em seguida a CMC foi adicionada à solução A e mantida sob agitação por 55 min a 40°C (solução B ou solução controle). Após finalizada a etapa de agitação da solução B, foi adicionado, quando necessário, lecitina seguida de tocoferol e a solução (agora solução C) foi homogeneizada em 3 etapas de 4 min de agitação cada utilizando um mixer de 4 lâminas e 600 Watts de potência (Philco, PMX 600, China). Após finalizadas as soluções, as mesmas foram submetidas a 15 min de processo de degaseificação em banho ultrassônico a 40°C; para eliminação das bolhas de ar presentes nas soluções resultantes do processo de homogeneização.

Nas soluções com adição de antioxidantes foi considerada a substituição parcial de água na composição da solução de revestimento, conforme esquematizado no Quadro 1.

Quadro 1 – Formulação das soluções de filmogênicas para revestimento comestível.

Formulação das soluções	CMC (%)	Sorbitol (%)	Lecitina (%)	Vit E (%)	Água (%)
Controle 1– C1	1,0	1,9	0	0	97,1
Controle 2– C2	1,0	1,9	0,19	0	96,91
Controle 3– C3	1,0	1,9	0,19	0,125	96,78
Controle 4- C4	1,0	1,9	0,19	0,250	96,66

2.3 ESTABILIDADE FÍSICA DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

Para verificação da estabilidade física das soluções filmogênicas simples (CMC + sorbitol e CMC + sorbitol + lecitina) ou emulsionadas (CMC + sorbitol + lecitina + vitamina E) para revestimento das castanhas-do-Brasil, foram analisadas, em triplicata, a estabilidade a centrifugação (teste acelerado) e o índice de cremeação das formulações, imediatamente após a etapa de preparo.

2.3.1 Estabilidade em Centrifugação

Para verificação da estabilidade das soluções de revestimento através de centrifugação foram pesados dez gramas de cada formulação das soluções filmogênicas em tubos tipo falcon de capacidade de 15 mL, em triplicata e as amostras foram submetidas à centrifugação a 3000 rpm (ou 1214 g) por trinta minutos, com vinte segundos para aceleração e trinta segundos para desaceleração em centrífuga (Solab, SL-701, Piracicaba, Brasil).

2.3.2 Índice de Cremeação

A estabilidade das soluções através do Índice de cremeação (I_c) foi avaliada considerando metodologia de Lorenzo, Zaritzky, & Califano, (2008), com adaptações.

Alíquotas de 25 mL de cada solução de revestimento, imediatamente após a etapa de preparo, foram transferidas para provetas graduadas de 25 mL, seladas e estocadas à

temperatura ambiente por 168 h. A altura da fase inicial foi verificada periodicamente (a cada 24 h) de estocagem das soluções.

2.4 CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DE RADICAIS LIVRES DPPH DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

A determinação de atividade antioxidante das soluções pelo método de captura de radicais de DPPH foi conduzida segundo metodologia descrita por (Brand-Williams, Cuvelier, & Berset, 1995), com adaptações.

Para preparação dos extratos, aproximadamente 100 mg de solução de revestimento foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi agitada em agitador mecânico à temperatura de 25°C durante 20 h. Feito isso, 100 µL do extrato aquoso obtido das soluções foram transferidos para tubos contendo 3,9 mL de solução etanólica de DPPH, e a mistura resultante foi homogeneizada e deixada em repouso por 30 min em temperatura ambiente sob abrigo de luz, para posterior realização da leitura em espectrofotômetro. A quantidade do radical DPPH não capturada foi determinado por absorbância medida a 515 nm. Os resultados foram expressos em µM Trolox por grama de amostra (µM Trolox g⁻¹).

2.5 CAPACIDADE DE ELIMINAÇÃO DE RADICAIS LIVRES ABTS DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

A determinação de atividade antioxidante das soluções pelo método de captura de radicais de ABTS foi conduzida segundo metodologia descrita por (Rufino et al., 2007) com adaptações.

Para preparação dos extratos, aproximadamente 100 mg de solução de revestimento foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi agitada em agitador mecânico à temperatura de 25°C durante 20 h. Feito isso, 30 µL do extrato aquoso obtido das soluções foram transferidos para tubos de ensaio contendo 3,0 mL de radical ABTS e a mistura foi homogeneizada e deixada em repouso por 6 min ao abrigo de luz e em temperatura ambiente, para posterior realização da leitura em espectrofotômetro. A quantidade do radical ABTS não capturada foi determinado por absorbância medida à 734 nm em espectrofotômetro. Os resultados foram expressos em µM Trolox por grama de amostra (µM Trolox g⁻¹).

2.6 COMPOSTOS FENÓLICOS TOTAIS DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

O conteúdo de fenólicos totais foi determinado conforme metodologia de Singleton; Orthofer; Lamuela-Raventós (1998), com adaptações.

Para preparação dos extratos, aproximadamente 100 mg de solução de revestimento foram dissolvidos em 10 mL de água destilada. A mistura foi agitada em incubadora digital com agitação orbital (Thoth, Shaker 6430, Piracicaba, Brasil) à temperatura de 25°C durante 20 h. Feito isso, 200 µL do extrato aquoso obtido das soluções foram transferidos para tubos contendo 1,9 mL de solução recém-preparada do reagente Folin-Ciocalteu diluído 10 vezes em água destilada. Posteriormente foram adicionados 1,9 mL de solução aquosa de Na₂CO₃ (60 g.L⁻¹) e a mistura resultante foi homogeneizada e deixada em repouso por 2 h em temperatura ambiente sob abrigo de luz, para posterior realização da leitura em espectrofotômetro medida em comprimento de onda a 725 nm. Os resultados foram expressos em mg de equivalentes de Ácido Gálico por grama de amostra (mg GAE 100 g⁻¹).

2.7 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

A medida da viscosidade das soluções foi realizada através da determinação das curvas de escoamento a 25°C e 40°C, considerando, respectivamente, a temperatura estimada de imersão das castanhas na solução filmogênica e a temperatura de secagem da mesma sob as castanhas. Os ensaios foram realizados em um reômetro oscilatório de tensão controlada (Physica MCR101, Ostfildern, Germany). As medidas foram realizadas em triplicata, em geometria de cone-placa de 6 cm de diâmetro e ângulo de 2°, com temperatura controlada. As soluções foram avaliadas 48 horas após seu preparo. As varreduras foram realizadas em três etapas, a primeira etapa (subida 1) com taxa de deformação crescente de 0,1 a 300 s⁻¹, a segunda (descida) com taxa decrescente de 300 a 0,1 s⁻¹ e por fim, a terceira (subida 2) com taxa crescente novamente a 0,1 a 300 s⁻¹.

A viscosidade aparente das emulsões foi calculada como a relação entre a tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$), com ajuste do modelo de Lei da Potência.

$$\sigma (Pa) = k * \dot{\gamma}^n \quad (1)$$

Em que: μ corresponde à viscosidade (Pa.s); k corresponde ao índice de consistência (Pa.sⁿ) e n corresponde ao índice de comportamento.

Foram também realizados os ensaios oscilatórios de varredura de deformação para determinação do intervalo linear, utilizando o modo de taxa de deformação controlada (CSR – Controlled Shear rate) de 10^{-4} min^{-1} a 3000 min^{-1} (50 s^{-1}), com deformação inicial em 0,01 e final a 10% utilizando geometria cone-placa de 6 cm de diâmetro nas temperaturas de 25 e 40°C. Os testes oscilatórios de varreduras de frequência entre 0,1 e 100 Hz, com tensão de 0,2 Pa, foi realizado nas temperaturas de 25 e 40°C para avaliação do comportamento mecânico das soluções filmogênicas.

2.8 PARÂMETROS DE COR DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

Para realização da análise de cor das soluções foi utilizado um colorímetro (Konica Minolta, Chroma Meter Cr-400, Osaka, Japão). Os parâmetros instrumentais de cor: Luminosidade L^* (variação de claro para o escuro), cromaticidade a^* (cromaticidade no eixo da cor verde para vermelha), cromaticidade b^* (cromaticidade no eixo da cor azul para amarelo) e os parâmetros saturação (Croma- C^*) e Hue (h°), bem como suas variações de coloração em relação à solução controle (C1): delta L (ΔL), delta a^* (Δa^*), delta b^* (Δb^*) e delta E (ΔE) foram determinados para todas as soluções preparadas, conforme equações abaixo:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (2)$$

$$\Delta L = L - L_0 \quad (3)$$

$$\Delta a^* = a^* - a_0^* \quad (4)$$

$$\Delta b^* = b^* - b_0^* \quad (5)$$

$$C^* = \sqrt{a^{*2} + b^{*2}} \quad (6)$$

$$h^\circ = \arctg\left(\frac{b^*}{a^*}\right) \quad (7)$$

As soluções foram avaliadas em triplicata de cada tratamento, sendo realizada 7 leituras de cada, utilizando acessório para análise de líquidos em fundo branco.

2.9 REVESTIMENTO DAS SEMENTES OLEAGINOSAS

O revestimento das castanhas-do-Brasil inteiras e castanhas-do-Brasil injuriadas pelo beneficiamento (quebradas), foi realizado por imersão nas soluções de revestimento C1 e C4 (preparadas conforme item 2.2) conforme Quadro 2, escolhidas com base em suas capacidades antioxidantes e conteúdo de compostos fenólicos.

Quadro 2 – Esquematização da formulação das soluções de revestimentos aplicadas as castanhas-do-Brasil

Formulação das soluções de revestimento	CMC (%)	Sorbitol (%)	Lecitina (%)	Vit E (%)	Água (%)
T1 (castanhas inteiras)	1,0	1,9	0	0	97,1
T4 (castanhas inteiras)	1,0	1,9	0,19	0,250	96,66
T4q (castanhas quebradas)	1,0	1,9	0,19	0,250	96,66

A aplicação do revestimento foi baseada na metodologia descrita por Kowalczyk et al. (2017), com modificações, como esquematizado no Fluxograma (Figura 1). As castanhas não revestidas foram utilizadas como tratamentos controles sem revestimento (T0 tratamento controle para castanhas inteiras e T0q tratamento controle para castanhas quebradas).

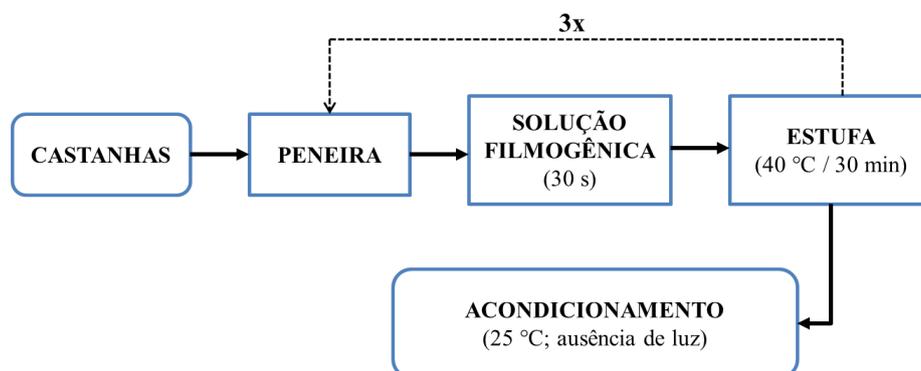


Figura 1- Fluxograma do processo de revestimento comestível ativo das castanhas.

As sementes foram mergulhadas nas soluções formadoras de revestimento por 30 s e secaram em estufa a 40°C por 30 min sob superfície antiaderente. O processo de

revestimento das castanhas foi repetido por três vezes para melhor eficiência de cobertura do revestimento. As sementes revestidas e não revestidas foram armazenadas em ambiente com temperatura controlada sob simulação condições comerciais ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) e com ausência de luz (Kowalczyk et al., 2017).

2.10 PERDA DE MASSA DAS SEMENTES REVESTIDAS

O acompanhamento de perda de massa foi realizado durante o período de armazenamento. A massa das castanhas (aproximadamente 25 gramas por replicação) revestidas e não revestidas, quebradas e inteiras, foi quantificada nos 1º (dia inicial), 7º, 14º, 21º e 28º dias de armazenamento das castanhas. A diferença entre o peso inicial e final do fruto foi considerada como perda de massa total durante esse intervalo de armazenamento e calculada como porcentagens em uma base de peso fresco.

Uma equação de cinética de primeira ordem foi usada para ajustar os dados de perda de massa (migração) das diferentes amostras de castanhas (T0, T1, T4, T0q e T4q) em função do tempo de armazenamento, conforme TAKEUCHI (2008). Foram usados os resultados de concentração expressos em mg L^{-1} .

$$X(t) = X_{eq} + A \exp(-kt) \quad (8)$$

Em que: $C(t)$ é a propriedade medida (perda de massa) como função do tempo, X_{eq} é o valor da propriedade no estado estacionário (massa de equilíbrio), t (dia) é o tempo, k é a taxa de migração (g.dia^{-1}) e A é um parâmetro de ajuste.

2.11 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS SEMENTES REVESTIDAS

O estudo do comportamento mecânico das castanhas inteiras revestidas e não revestidas (controle) foi avaliado através de testes de compressão e cisalhamento realizados em texturômetro (TA Instruments, TA-XT Plus, Texture Analyser Stable Microsystems, Surrey, Inglaterra) e as castanhas quebradas revestidas e não revestidas foram avaliadas através de testes de compressão. Ambos os testes foram realizados utilizando força normal de compressão com célula de carga de 500 N. O texturômetro foi calibrado com uma massa padrão 500 g.

Para a aplicação da força de compressão nas castanhas e amêndoas foi utilizada uma geometria cilíndrica de 2 mm de diâmetro em que cada castanha foi colocada individualmente na plataforma do texturômetro, estabilizada em relação ao comprimento (eixo X) e comprimida pela geometria até a ruptura, que foi observada como ponto de força máxima na curva força (N) x distância (m). Para cisalhamento foi utilizado uma geometria lâmina e guilhotina em “V” (HDP/WBV: Warner Bratzler Blade Set with ‘V’ slot blade for USDA Standard).

Os parâmetros de análises dos ensaios mecânicos foram: velocidades de pré-teste, teste e pós-teste de 1; 0,1 e 10 mm s⁻¹, respectivamente; força inicial de análise (trigger force) 0,05 N e deformação de 50% em relação à altura inicial da amostra para perfuração e deformação de 75% em relação à altura inicial da amostra para cisalhamento. A energia absorvida pela amostra na ruptura foi calculada com a integração da área abaixo da curva Força (N) x distância de compressão (m). Foram utilizadas 15 amostras de castanhas-do-Brasil para cada tratamento e as análises realizadas nos dias 01, 15 e 30 de armazenamento a 25°C.

2.12 ESTABILIDADE DOS ÓLEOS DAS SEMENTES REVESTIDAS

As castanhas e amêndoas, revestidas e não revestidas (controle), foram induzidas ao processo de oxidação lipídica acelerada, em ambiente (incubadora) com temperatura controlada (40°C), segundo metodologia utilizada por Kang et al. (2013), com modificações. A oxidação lipídica de cada grupo de produtos foi medida nos 1º, 14º e 28º dias de armazenamento das castanhas, e avaliada pela formação dos produtos primários e dos produtos secundários da oxidação lipídica, presentes nos óleos extraídos, através de análises de valor de peróxidos e dienos conjugados.

A extração do óleo das castanhas foi realizada segundo metodologia descrita por Bligh & Dyer (1959), por ser um método de extração a frio. As amêndoas foram trituradas, submetidas a extração e os óleos extraídos submetidos as análises de estabilidade oxidativa.

2.12.1 Índice de peróxidos

O valor de peróxidos do óleo das castanhas e amêndoas foi obtido segundo metodologia oficial da AOCS Cd 8-53 (AOCS., 1989a), com adaptações. Foram pesados

0,5 g de óleo de cada amostra de amêndoa revestida, e adicionados 10 mL de solução ácido acético / clorofórmio (3:2). Após a agitação desta mistura, foram adicionados 0,5 mL de uma solução aquosa saturada de iodeto de potássio (KI) previamente preparada. A solução foi agitada e acondicionada ao abrigo da luz por 1 minuto. Após este repouso, a solução foi adicionada de 10 mL de água destilada e titulada com solução padrão de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) a 0,01 N. O índice de peróxidos (IP), dado em mEq peróxido kg^{-1} óleo, foi determinado utilizando a equação 9:

$$IP \left(\frac{\text{mEq peróxido}}{\text{kg óleo}} \right) = \frac{(V-V_0) * N * 1000}{m_{\text{óleo}}} \quad (9)$$

Em que: V é o volume (mL) gasto na titulação da amostra, V_0 é o volume (mL) gasto na titulação do branco, N é a normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ e m é a massa (g) da amostra de óleo alimentar.

2.12.2 Dienos conjugados

O conteúdo de dienos conjugados (DC) foi determinado segundo metodologia oficial AOCS Ti 1a-64 (AOCS., 1989b). Foram pesadas cerca de 200 mg de cada amostra de óleo em um balão volumétrico de 10 mL e o volume completado com isoctano (solução A). Após isso, a solução foi agitada em vórtex e retirado 1 mL desta solução para outro balão volumétrico de 10 mL, perfazendo novamente o volume com isoctano (solução B). Então foi medida, em espectrofotômetro, a absorvância da solução B a 233 nm, usando isoctano como branco. A percentagem de dienos conjugados foi calculada segundo a equação 10:

$$DC = 1,0769 * \frac{Abs_{233 \text{ nm}}}{Conc.} \quad (10)$$

Em que Conc. é a concentração de óleo (g L^{-1}) na solução de isoctano.

2.13 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Todas as análises deste estudo foram realizadas ao menos em triplicata, os dados avaliados estatisticamente utilizando a análise de variância (ANOVA) e em caso de diferenças significativas, aplicado o Teste de comparação de médias de Tukey ($p < 0,05$).

Para a análise de perda de massa das castanhas foi realizado teste regressão linear ($p < 0,05$) para os resultados.

3. RESULTADOS

3.1 ESTABILIDADE FÍSICA DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

3.1.1 Estabilidade por Centrifugação

A estabilidade por centrifugação foi utilizada para acelerar os efeitos gravitacionais sobre a solução filmogênica emulsionada como separação de fases, agregação, *creaming* entre outros (Mori Cortés, Califano, & Lorenzo, 2019). Nenhuma das formulações empregadas no estudo apresentou separação de fases (coalescência, cremeação ou floculação) após centrifugação (Figura 2). Logo, ambas as soluções se apresentaram estáveis frente a este teste de estabilidade e aptas para o prosseguimento do estudo. Dessa forma, considerando a aplicabilidade industrial, as soluções filmogênicas emulsionadas podem ser preparadas e utilizadas para recobrimento das castanhas, mantendo a concentração do composto antioxidante ativo uniforme durante o processamento.

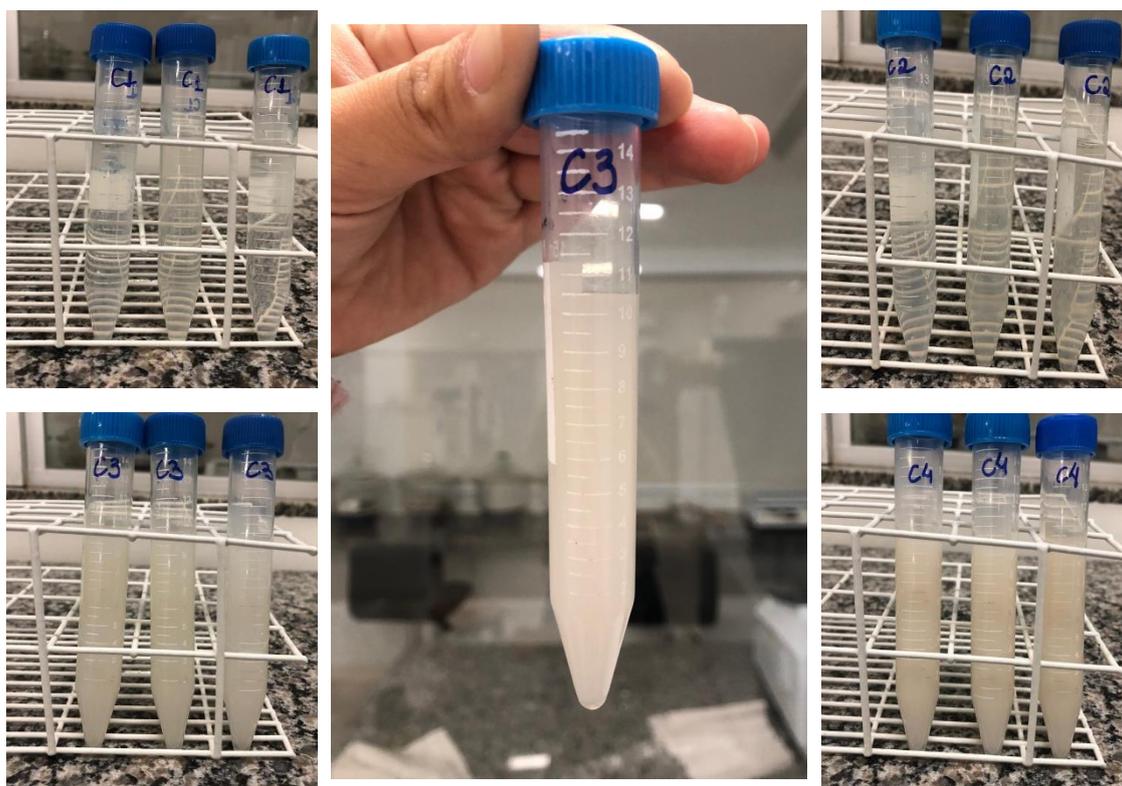


Figura 2 - Imagens das soluções filmogênicas após teste de centrifugação.

Fonte: Arquivo pessoal.

Este teste indicou boa relação entre a quantidade de surfactante (lecitina de soja) e lipídeos (tocoferóis) na solução, uma vez que a quantidade de surfactante empregada na

solução foi suficiente para que não houvesse separação de fases na solução durante a centrifugação. Variáveis como viscosidade, tensão interfacial ou diâmetro das partículas são o fator chave para controlar a estabilidade gravitacional de soluções emulsionadas. A estabilidade das soluções pode estar associada ao tamanho pequeno das gotículas de lipídeos e à tensão interfacial (Lawrence & Rees, 2012).

3.1.2 Índice de Cremeação

Nenhuma das soluções apresentaram separação de fases (cremeação) durante o estudo, apresentando-se estáveis a temperatura ambiente por 7 dias (Figura 3). Um fator importante visando futuras aplicações em que as soluções filmogênicas poderão ser preparadas sem a necessidade de utilização para o mesmo dia de preparo. Lorenzo et al. (2008) também observaram comportamento semelhante para o teste de cremeação de emulsões óleo em água (o/w) de baixo teor de lipídeos, e as mesmas mantiveram-se estáveis por mais de 7 dias.

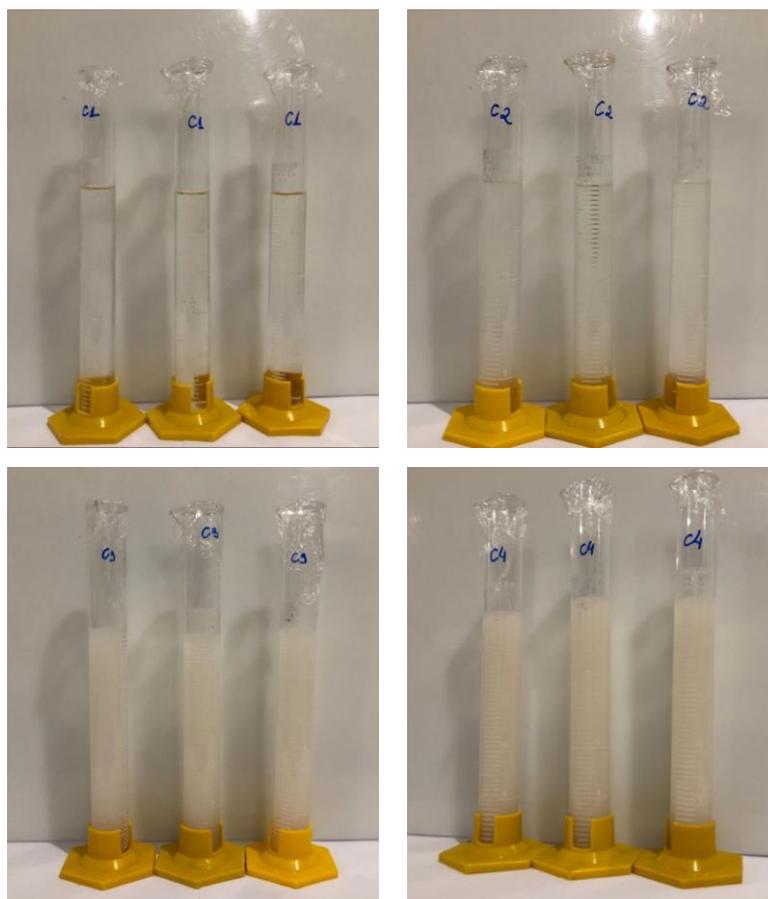


Figura 3 - Imagens das soluções filmogênicas ao 7º dia do teste de cremeação.
Fonte: Arquivo pessoal.

A CMC presente em elevada concentração na solução pode ter contribuído para a estabilidade das soluções contra a formação de creme (cremeação) por proporcionar elevação da viscosidade da fase contínua. A incorporação de hidrocolóides é uma alternativa adequada para estabilizar emulsões o/w de baixo teor de lipídeos contra a formação de creme (Lorenzo et al., 2008).

O teste pôde indicar também boa relação entre os teores empregados de surfactante (lecitina de soja) e lipídeos (tocoferóis), uma vez que a quantidade de surfactante empregada na solução foi suficiente para formar uma forte ligação com os lipídeos presentes e não permitir que os mesmos coalescessem e houvesse separação de fases na solução em estado estacionário durante o tempo de estudo. Em óleos naturais, a lecitina está naturalmente presente e ajuda a estabilizar os tocoferóis presente nesses óleos através da interação do grupo hidroxila do anel da vitamina E com o grupo fosfato da lecitina (Bongiorno et al., 2006).

3.2 COMPOSTOS BIOATIVOS

Os resultados para capacidade antioxidante das soluções de revestimento são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Atividades antioxidantes e compostos fenólicos totais para as soluções filmogênicas

Formulações	DPPH ($\mu\text{M Trolox g}^{-1}$)	ABTS ($\mu\text{M Trolox g}^{-1}$)	Compostos fenólicos totais (mg GAE 100 g ⁻¹)
C1	87 ^b ±4	174 ^c ±12	10,4 ^c ±0,1
C2	98 ^b ±6	189 ^b ±10	10,5 ^c ±0,5
C3	420 ^a ±7	284 ^a ±20	49,8 ^b ±0,3
C4	991 ^a ±2	404 ^a ±20	62 ^a ±2

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada propriedade apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Nota-se que a adição de a adição de tocoferóis nas matrizes das soluções de revestimento levou a maiores capacidades antioxidantes das soluções para os dois diferentes métodos de captura de radicais livres estudados. Não houve diferenças para as atividades antioxidantes das soluções C3 e C4 (Tabela 1).

Pode ser observado que a adição de lecitina elevou ($p < 0,05$) a capacidade antioxidante para o método de captura de radicais ABTS, e quando adicionada de

tocoferóis essa as soluções apresentaram melhoras significativas ($p < 0,05$) para essa propriedade, pela presença dos compostos antioxidantes nessas formulações, os tocoferóis. Em termos de atividade, o α -tocoferol é a isoforma mais ativa da Vitamina E, seguida de β -, γ - e finalmente δ -tocoferol. Estes compostos têm um anel croman e uma cadeia de hidrocarbonetos com resíduos metil (Figura 4).

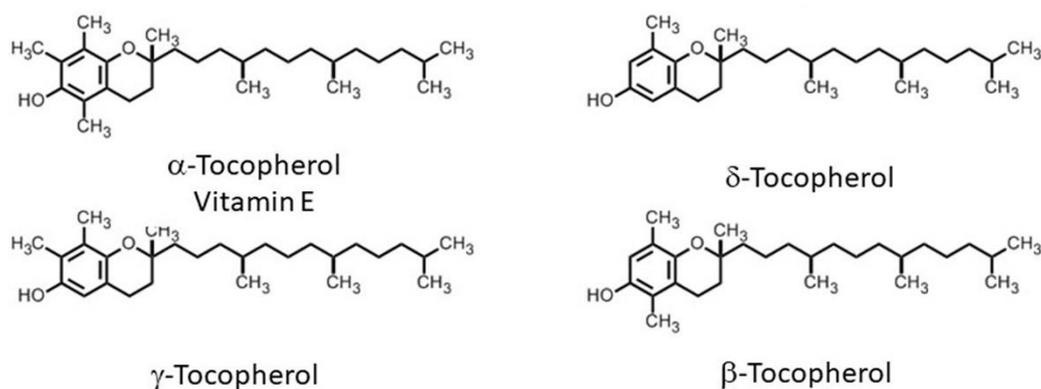


Figura 4 - Estruturas químicas tocoferóis (Azzi, 2019)

Martelli et al. (2017) também observaram efeito sinérgico entre lecitinas e tocoferóis em soluções filmogênicas, em que maiores atividades antioxidantes foram encontradas em filmes contendo estes compostos.

A incorporação de tocoferóis na solução elevou significativamente o conteúdo de compostos fenólicos das soluções, estando em concordância com as atividades antioxidantes, conforme esperado, visto que possuem em sua estrutura química a presença de uma hidroxila fenólica que atribui atividade antioxidante a esses compostos (Figura 4).

3.3 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

Os gráficos da Figura 5a-f apresentam os resultados para as análises reológicas das soluções filmogênicas. As curvas de escoamento foram realizadas para as soluções filmogênicas e em duas temperaturas, 25 e 40°C. Como pode-se observar nos gráficos (Figura 5a,b), o cruzamento que ocorre entre as curvas de G' (modo elástico) e G'' (modo viscoso) indica que a solução formada se comportou como solução concentrada e não apresentou formação de gel.

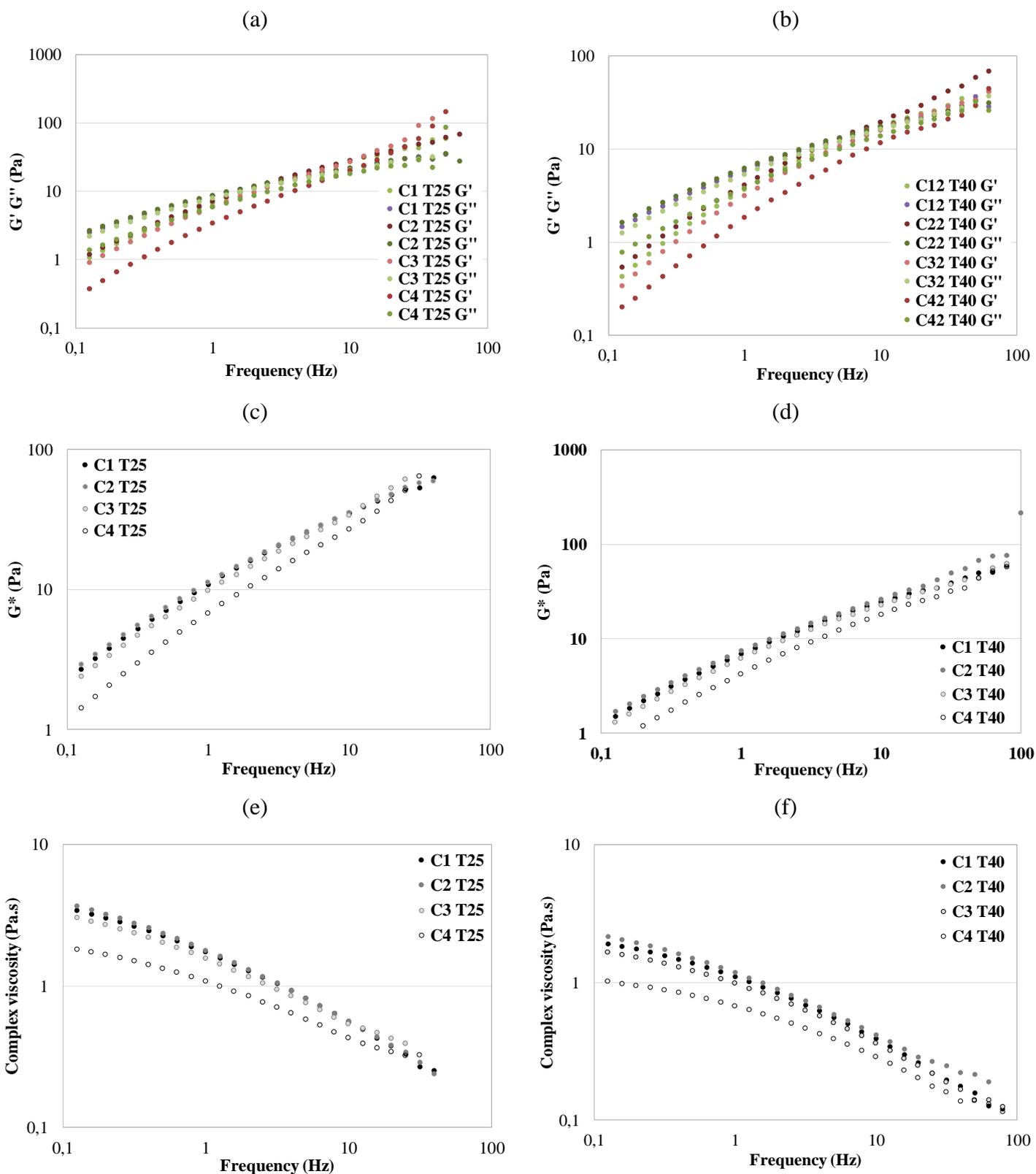


Figura 5 – Varredura de frequência das soluções de revestimento à base de CMC analisadas a 25°C (a, c, e) e a 40°C (b, d, f).

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

As soluções filmogênicas apresentaram tendência $G'' > G'$, apresentaram caráter viscoso predominante, o que já era esperado visto ser um comportamento mais característico de líquidos. Tanto G' quanto G'' apresentaram dependência em relação a frequência aplicada.

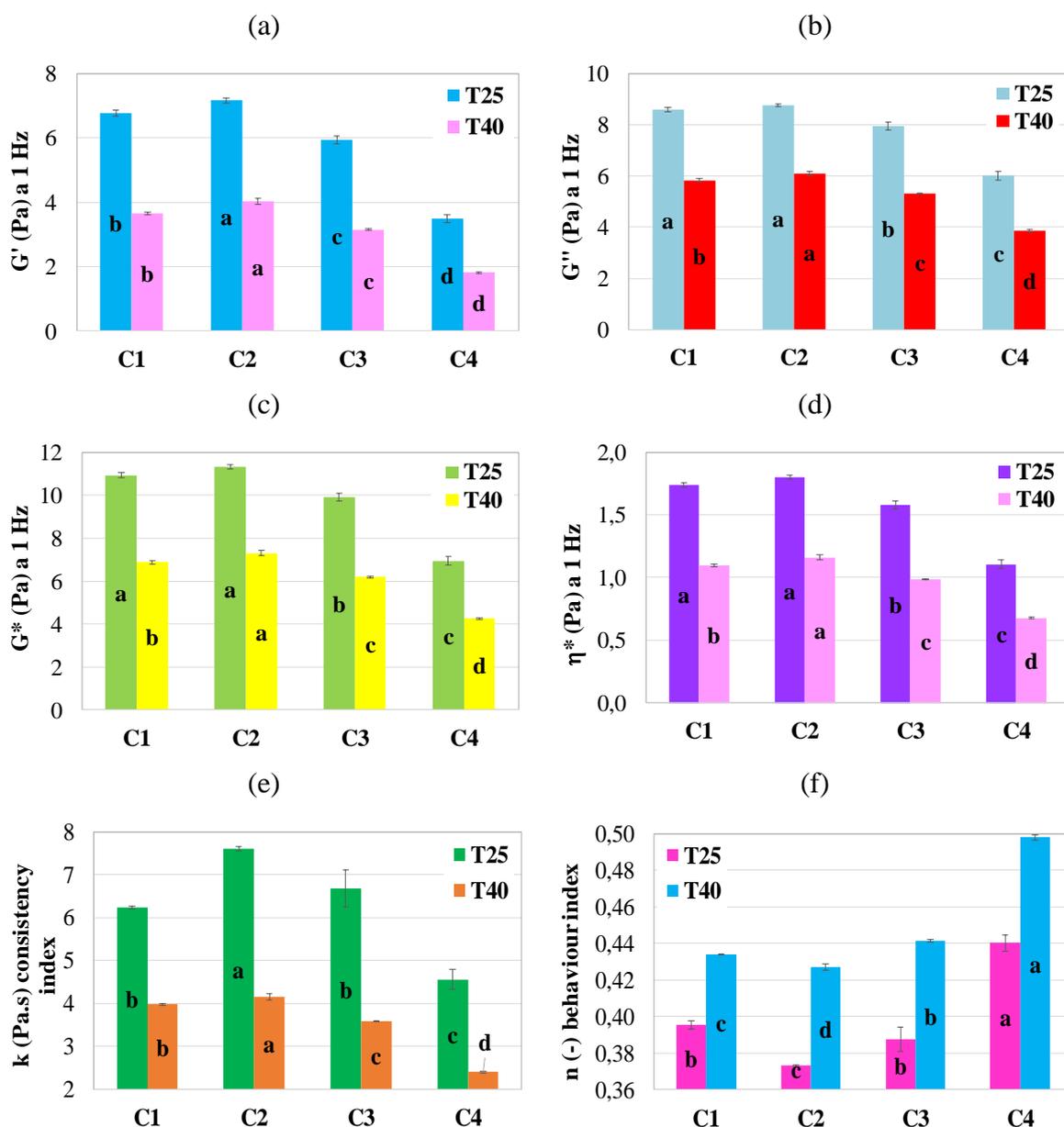


Figura 6 - Efeito da temperatura no módulo de armazenamento (a), módulo de perda (b), módulo complexo (c), viscosidade complexa (d), índice de consistência (e) e índice de comportamento (f) das soluções formadoras de revestimento à base de CMC analisadas em duas diferentes temperaturas 25 °C e 40 °C.

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentado na figura, valores médios dentro de um mesmo gráfico com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

O modo complexo (G^*), trata-se da razão entre o comportamento viscoso (G'') e comportamento elástico (G'). Observa-se que as soluções se comportaram de maneira semelhante para as diferentes temperaturas estudadas, apresentando aumento dos valores encontrados para G^* com o aumento no valor da frequência aplicada (Figura 6a,c).

Em relação a viscosidade complexa, pode-se notar que as soluções apresentaram tendência a diminuição da viscosidade com o aumento da frequência aplicada, isso indica que com o aumento da frequência houve maior perturbação na estrutura da solução filmogênica e maior tendência à ordenação das moléculas. O comportamento apresentou-se semelhante para as duas temperaturas em estudo.

A varredura de frequência foi realizada em duas frequências diferentes com a intenção de caracterizar as soluções de revestimento em diferentes aplicações: a varredura a 10 Hz foi realizada visando o dimensionamento das soluções para aplicação em processos mais lentos como revestimentos alimentícios, e a varredura a 100 Hz foi realizada visando o dimensionamento das soluções para aplicação das soluções em processos mais rápidos, grandes escalas, como o caso de bombeamento.

Como os valores de n para o modelo da Lei da Potência foram inferiores a 1, para as soluções filmogênicas de CMC com e sem adição de tocoferóis, as mesmas foram consideradas portanto, como fluidos pseudoplásticos, pois apresentaram caráter pseudoplástico ao apresentar $n < 1$. No entanto a solução C4 apresentou o caráter mais próximo de fluido newtoniano ($n=1$) que os demais filmes ao apresentar os maiores valores de n para as duas temperaturas estudadas (lei da potência). Ghasemlou et al. (2011) também observou comportamento pseudoplástico para soluções formadoras de filmes adicionadas de ácido oleico.

De acordo com as curvas apresentadas na Figura 7a,b, observa-se que, para a temperatura de 25°C, as soluções C2 e C3 necessitaram de maiores valores de tensão para a deformação, enquanto a solução filmogênica C4 (de maior concentração de tocoferóis) precisou de tensão menor para que ocorra o cisalhamento quando comparada as demais soluções. Já para a temperatura de análise mais elevada (40°C), as soluções C1 e C2 comportaram-se de forma semelhante apresentando curvas de comportamento semelhante para a variação na tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de deformação.

(a)

(b)

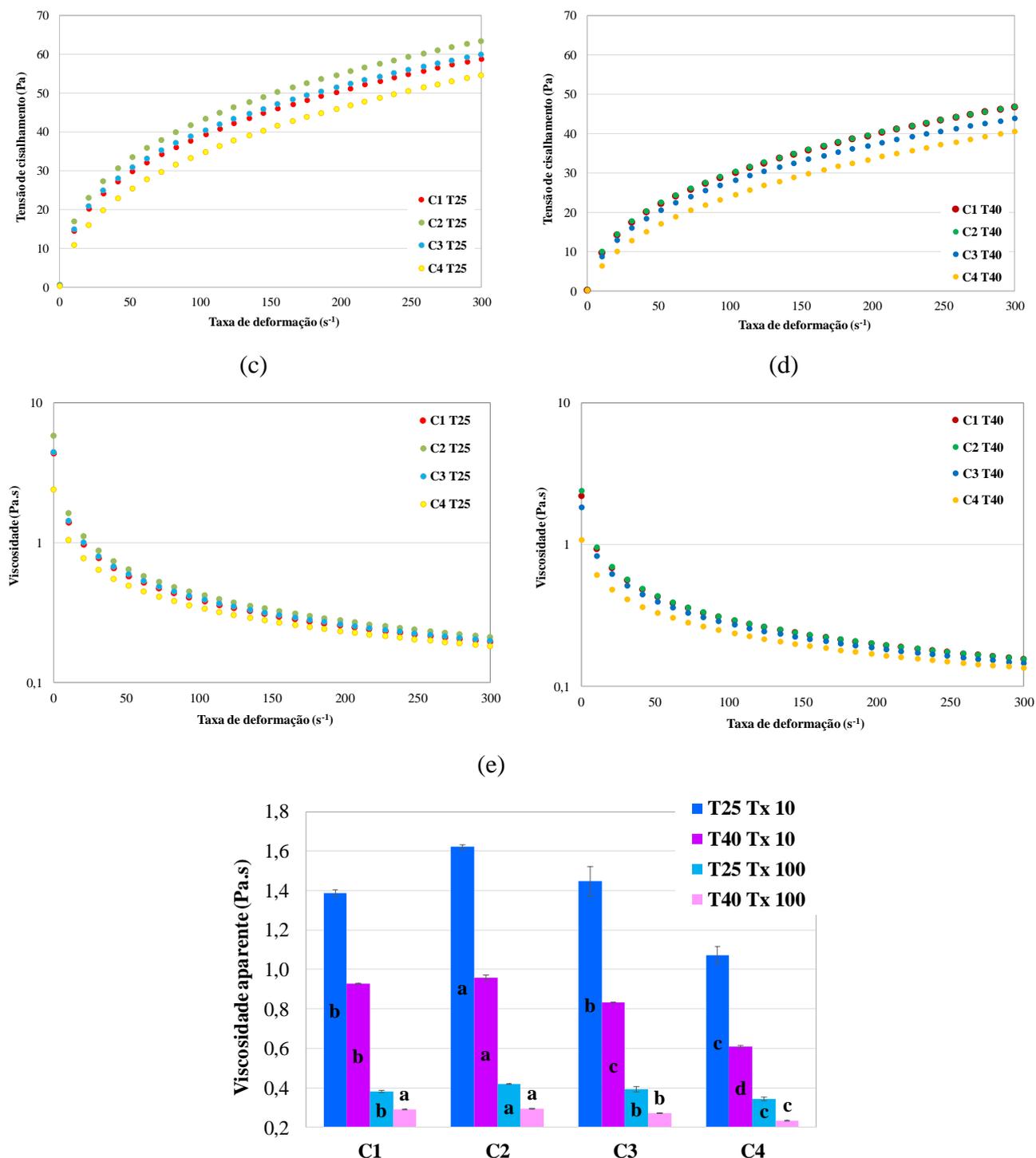


Figura 7 - Curvas para tensão de cisalhamento a 25°C (a) e a 40°C (b); viscosidade a 25°C (c) e a 40°C (d) e valores de viscosidade aparente (e) para diferentes taxas de deformação e gráfico para viscosidade aparente das soluções formadoras de revestimento a base de CMC.

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentado na figura, valores médios dentro de um mesmo gráfico com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Ainda analisando as curvas para 40°C, observa-se que novamente a solução filmogênica C4, necessitou de menor tensão de cisalhamento quando comparada com as outras soluções. De modo geral, o aumento da temperatura de 25 para 40°C levou a diminuição da tensão e da viscosidade.

Os valores para viscosidade versus taxa de deformação das soluções filmogênicas estão apresentadas na Figura 7c,d. Observando a figura percebe-se que, para todas as soluções, a viscosidade aparente diminuiu consideravelmente com o aumento da taxa de cisalhamento.

O aumento da velocidade do processo (taxa de deformação ou cisalhamento) ocasionou decréscimo da viscosidade aparente (Figura 7e). As soluções C4 apresentaram os menores valores encontrados para viscosidade aparente nas duas temperaturas analisadas (25 e 40°C).

3.4 PARÂMETROS DE COR DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

Na Tabela 2 são apresentados os valores encontrados para os parâmetros de cor das soluções de revestimento.

Tabela 2 – Resultados para os parâmetros de cor das soluções de revestimento pelo Sistema CIELab.

Parâmetro	Formulação			
	C1	C2	C3	C4
Luminosidade (L*)	45,06 ^a ±0,09	36,1 ^c ±0,2	37,5 ^b ±0,1	32,17 ^d ±0,09 ^c
Cromaticidade a*	-0,38 ^c ±0,02	-0,13 ^b ±0,01	-0,13 ^b ±0,02	0,12 ^a ±0,03
Cromaticidade b*	1,01 ^b ±0,03	3,35 ^a ±0,01	-0,80 ^c ±0,03	-1,59 ^d ±0,03
Chroma (C*)	1,08 ^c ±0,02	3,36 ^a ±0,01	0,81 ^b ±0,04	1,6 ^d ±0,8
Hue (h°)	-69,6 ^d ±0,8	87,9 ^a ±0,2	81 ^c ±1	85,2 ^b ±0,9
Delta E	-	43,5 ^b ±0,3	30 ^c ±1	87 ^a ±1

Composição dos filmes: C1 (CMC + sorbitol), C2 (CMC + sorbitol + lecitina de soja), C3 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,125% tocoferóis) e C4 (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada propriedade apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma linha com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Observa-se que a incorporação de lecitinas e tocoferóis ocasionou redução no parâmetro de luminosidade das soluções, bem como elevação do parâmetro de tonalidade dos mesmos. Ocasionalmente também elevação dos valores de cromaticidade a*, indicando tendência a uma coloração mais avermelhada, porém as soluções C2 e C3 (Tabela 2), não

diferiram, indicando que a menor concentração de tocoferóis adicionada não ocasionou influência neste parâmetro.

A incorporação de lecitina provocou aumento valores de cromaticidade b^* das soluções destacando a coloração amarela das mesmas e, quando adicionadas de tocoferóis as soluções apresentaram redução dos valores de cromaticidade b^* conforme maior a concentração de tocoferóis, menor o valor encontrado para b^* , ocasionando leve redução do amarelo e tendência ao azul. Comportamento semelhante foi apresentado para o parâmetro de saturação dos filmes.

A solução C4 apresentou maior variação de cor em relação a solução controle, seguidos das soluções C2 e C3 (Tabela 2), respectivamente.

3.5 PERDA DE MASSA DAS CASTANHAS-DO-BRASIL REVESTIDAS

Na Figura 8 pode-se observar o comportamento em perda de massa durante o tempo de armazenamento em incubadora digital (25°C) para as castanhas inteiras revestidas e não revestidas (T4, T1 e T0) e para as castanhas quebradas revestidas e não revestidas (T4q e T0q), respectivamente.

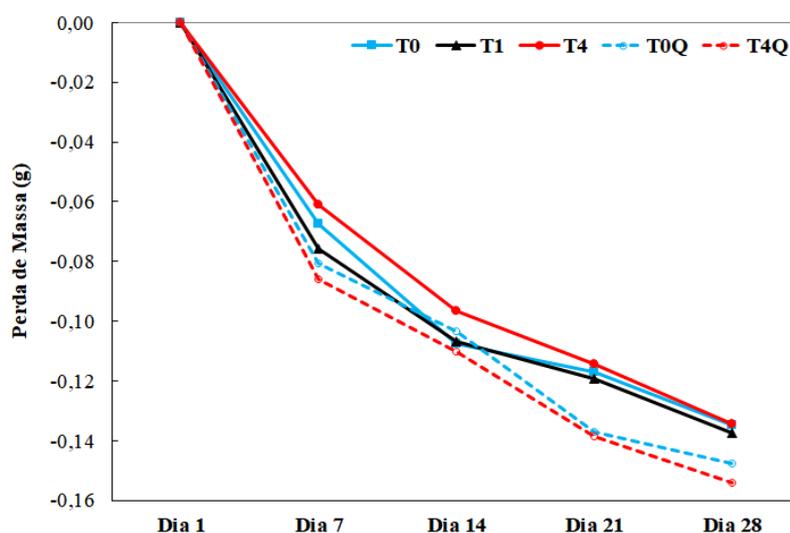


Figura 8 – Curvas de perda de massa para as castanhas inteiras e castanhas quebradas. T0 = castanhas sem cobertura; T1 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol) e T4 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis), T0Q = castanhas quebradas sem cobertura e T4Q = castanhas quebradas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Pode-se perceber que houve aumento para a perda de massa para todas as amostras durante o período de armazenamento. A perda de peso ocorre principalmente pela perda de água pela transpiração e perda de reservas de carbono como resultado da respiração

(Sogvar, Koushesh Saba, & Emamifar, 2016). A função dos revestimentos comestíveis é a formação de camada extra que resulta em redução da transpiração e, portanto, limitação da perda de massa (Guerreiro, Gago, Faleiro, Miguel, & Antunes, 2015). Pode-se afirmar diante disto que os revestimentos formaram películas finas pois não limitaram o transporte de massa das castanhas durante o armazenamento.

O tratamento T0q e T4q apresentaram a maior percentagem de perda massa (% g⁻¹) no equilíbrio, estimada até 28 dias. Os menores valores de perda de massa no equilíbrio foram T0, T1 e T4, que não apresentaram diferença de T4q. Ter a menor percentagem de massa no equilíbrio indica maior perda de umidade durante o armazenamento.

Tabela 3 - Parâmetros da cinética de perda de massa (Equação 1) obtidos para os diferentes tratamentos de revestimentos e castanha inteira ou quebrada.

Formulações	X _{eq} (% g g ⁻¹)	A	k (% g dia ⁻¹)	R ²
T0	-0,55 ± 0,04 ^{ab}	0,61 ± 0,04 ^b	0,11 ± 0,01 ^a	0,995
T1	-0,54 ± 0,03 ^{ab}	0,60 ± 0,03 ^b	0,113 ± 0,005 ^a	0,992
T4	-0,58 ± 0,04 ^{ab}	0,62 ± 0,04 ^b	0,083 ± 0,005 ^b	0,996
T0q	-0,7 ± 0,1 ^c	0,8 ± 0,1 ^a	0,11 ± 0,01 ^a	0,985
T4q	-0,62 ± 0,04 ^{bc}	0,68 ± 0,04 ^{ab}	0,11 ± 0,02 ^a	0,986

T0 = castanhas sem cobertura; T1 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol) e T4 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis), T0Q = castanhas quebradas sem cobertura e T4Q = castanhas quebradas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis). Para cada propriedade apresentada na tabela, valores médios dentro de uma mesma linha com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível (p < 0,05).

A menor velocidade de perda de massa (% g g⁻¹) foi observada para T4, provavelmente pela maior barreira à transferência de massa pelo revestimento contendo lecitina e tocoferol. De forma oposta, o T4q, que apresenta o mesmo revestimento, mas as castanhas estavam quebradas, não teve a velocidade de perda de massa diminuída em relação a T0, T1 e T0q.

A aplicação de revestimentos comestíveis contendo lipídios pode ser eficaz como barreira a perda de massa, e ocorre pelo caráter hidrofóbico dos lipídios (Galus & Kadzińska, 2015). Hashemi et al. (2017), utilizando maiores concentrações de lipídeos (1-6%) em soluções de revestimentos, observaram correlação direta entre a concentração de lipídeos e a redução na perda de massa de damascos frescos durante o armazenamento.

Ao final do período de armazenamento de 28 dias a 40°C sob constante circulação de ar, a perda de massa (% g g⁻¹) das castanhas foi de 0,55, 0,54 e 0,58% para os

tratamentos T0, T1 e T4, respectivamente, e 0,7 e 0,62% para os tratamentos T0q e T4q, respectivamente. As castanhas foram submetidas à condição de armazenamento drástica, sendo considerado um teste acelerado de oxidação lipídica. O armazenamento recomendado para castanhas descascadas é em temperatura ambiente, cerca de 25°C, embalada sob vácuo e ao abrigo da luz, o que já são fatores de retardamento das reações de oxidação lipídica.

3.6 ESTABILIDADE DOS ÓLEOS DAS CASTANHAS-DO-BRASIL REVESTIDAS

Na Tabela 4 são apresentados os valores encontrados para os teores de compostos primários (peróxidos) e secundários (dienos) de oxidação dos óleos extraídos das castanhas submetidas a oxidação acelerada.

Observou-se que para o dia 1, início da avaliação da evolução da oxidação lipídica, os valores de Índice de peróxidos e de dienos conjugados já apresentaram valores diferentes, provavelmente pela variação natural das castanhas. A tendência de evolução da oxidação lipídica foi calculada com base no aumento percentual dos dias 14º e 28º dias em relação ao valor inicial quantificado no dia 1, para evitar enviesamentos estatísticos em função de valores iniciais no dia 1 para os tratamentos T0, T1 e T4 para castanhas inteiras e T0q e T4q para castanhas quebradas.

Tabela 4 - Índice de Peróxidos (IP) e conteúdo de Dienos Conjugados (DC) para os óleos extraídos das castanhas revestidas durante o período de armazenamento.

Formulação	Índice de Peróxidos (mEq O ₂ .kg ⁻¹)		
	T0	T1	T4
	Castanhas Inteiras		
Dia 01	1,91 ^{Cc}	3,78 ^{Bb}	5,38 ^{Aa}
Dia 14	3,92 ^{Bb}	5,93 ^{Aa}	5,90 ^{Aa}
Dia 28	7,64 ^{Aa}	5,97 ^{Ab}	6,25 ^{Aab}
	Castanhas Quebradas		
Dia 01	3,86 ^{Cb}	-	5,74 ^{Ba}
Dia 14	6,57 ^{Ba}	-	7,95 ^{Aa}
Dia 28	8,33 ^{Aa}	-	8,41 ^{Aa}
	Dienos conjugados (g.L ⁻¹)		
Formulação	T0	T1	T4
	Castanhas Inteiras		
Dia 01	0,174 ^{Cc}	0,242 ^{Ca}	0,210 ^{Cb}
Dia 14	0,267 ^{Bc}	0,250 ^{Bb}	0,293 ^{Ba}
Dia 28	0,329 ^{Ab}	0,330 ^{Ab}	0,340 ^{Aa}
	Castanhas Quebradas		
Dia 01	0,159 ^{Cb}	-	0,215 ^{Ba}
Dia 14	0,174 ^{Bb}	-	0,185 ^{Ba}
Dia 28	0,348 ^{Aa}	-	0,298 ^{Ab}

T0 = castanhas sem cobertura; T1 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol) e T4 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada resultado apresentado na tabela, valores médios dentro de uma mesma coluna com letras maiúsculas iguais não são estatisticamente diferentes em um nível ($p < 0,05$), e valores médios dentro de uma mesma linha com letras minúsculas iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Na Figura 9, observa-se as curvas de evolução da oxidação lipídica em função dos dias de armazenamento em condições extremas de temperatura (teste acelerado de *shelf-life*) para o índice de peróxidos e dienos conjugados.

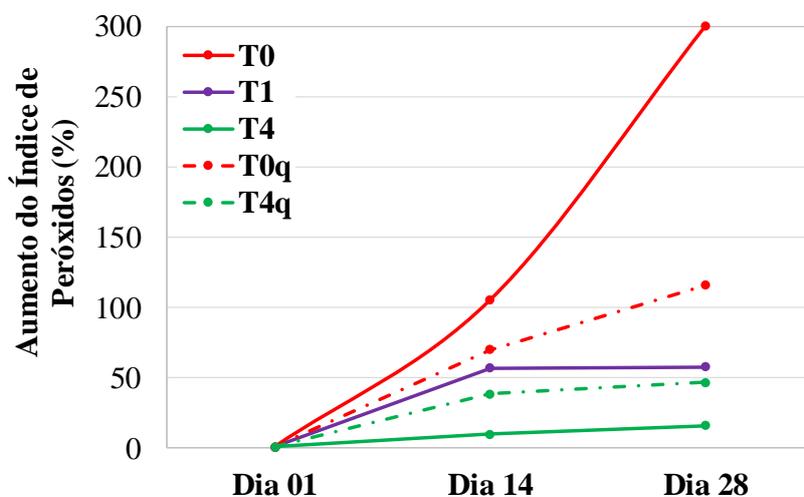
Para as castanhas inteiras, pode-se observar que houve crescente aumento nos valores encontrados para os compostos primários de oxidação investigados, os peróxidos. As castanhas não revestidas (T0) tiveram desencadeamento crescente de formação de peróxidos, apresentando crescente diferença dos teores de peróxidos encontrados para os diferentes períodos analisados durante o tempo de armazenamento.

Já para as castanhas revestidas sem adição de tocoferóis (T1), observa-se que para o segundo e último dia de análises, a taxa de oxidação foi praticamente constante, apresentando teores semelhantes de peróxidos.

Analisando o tratamento T4, revestimento com adição de tocoferóis, não houve variação na produção de peróxidos das castanhas submetidas a oxidação acelerada, mantendo teores constantes durante todo o período de armazenamento, indicando que o

revestimento atuou de forma significativa no bloqueio da oxidação das castanhas. Ao analisar a incorporação de tocoferóis na estabilidade oxidativa de maioneses, Alizadeh et al. (2019), observaram que para os 2 primeiros meses de armazenamento houve aumento do valor de peróxidos do óleo da maionese, que se estabilizou com o passar dos meses.

(a)



(b)

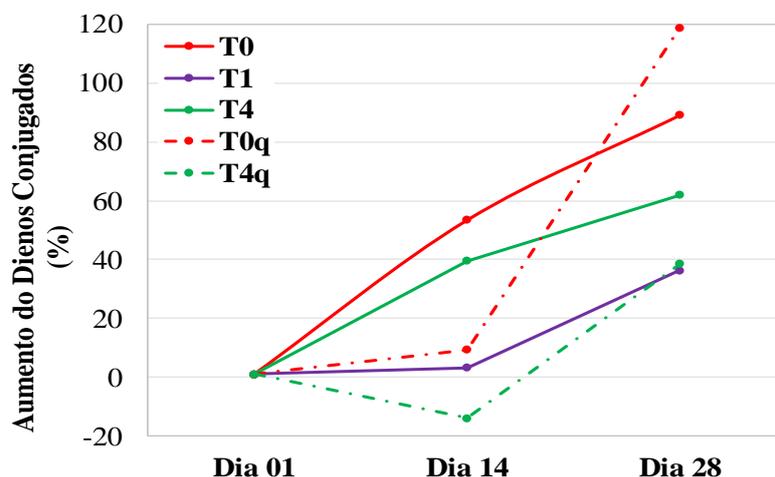


Figura 9 - Curvas de evolução de oxidação lipídica após 1, 14 e 18 dias para o índice de peróxido (a) e dienos conjugados (b) para castanhas inteiras e quebradas ou com injúrias. T0 = castanhas sem cobertura; T1 = castanhas com revestimento (cmc + sorbitol) e T4 = castanhas com revestimento (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis); q = castanhas quebradas.

Para as castanhas quebradas (T0q e T4q), pode-se observar que o revestimento, proporcionou estabilidade na formação dos peróxidos quando observados o segundo e último tempo de análises, fator esse que não foi observado para as castanhas armazenadas sem revestimento. Achados similares foram relatados por Kwon et al. (2015) e Alizadeh et al. (2019) em seus estudos, em que as amostras adicionadas de tocoferóis apresentaram óleos com menores valores de IPs ao final do período de armazenamento quando comparadas as amostras controles. Comportamento similar também é citado na literatura

para incorporação de óleos essenciais em emulsões compostas (Nourbehesht, Shekarchizadeh, & Soltanizadeh, 2018).

Bonilla, Poloni, & Sobral (2018) também encontraram efeitos positivos para revestimentos ativos com extrato de boldo em castanha-do-Brasil, e associaram que os revestimentos protegeram a castanha contra a oxidação pelo efeito de barreira ao oxigênio e à adição do extrato de boldo. Sabaghi, Maghsoudlou, Khomeiri, & Ziaiiifar (2015) observaram inibição eficaz da oxidação lipídica durante o armazenamento de sementes de nozes usando o revestimento feitos de quitosana (10 g L^{-1}) combinado com extrato de chá verde (5 g L^{-1}).

Em relação aos valores encontrados para dienos conjugados das castanhas inteiras, observa-se que houve semelhança de comportamento entre os diferentes tratamentos empregados para os diferentes tempos analisados, todos apresentaram maiores teores de dienos ao longo do período de aceleração. A tendência crescente do teor de dienos deve-se à quebra dos peróxidos lipídicos presentes nos óleos em fragmentos secundários e é atribuída ao processo de aceleração das reações de oxidação ao longo do período de armazenamento (Sørensen, Nielsen, & Jacobsen, 2010).

O mesmo comportamento não foi observado para as castanhas quebradas T4q, as mesmas não seguiram uma tendência para a avaliação do teor de dienos. Tal comportamento pode estar relacionado ao estado inicial de oxidação das mesmas, visto que as castanhas sofreram danos físicos durante o processo de descasque na agroindústria estando desde então mais suscetíveis ao desencadeamento de reações de oxidação, por causa das maiores áreas de superfície expostas ao processo de oxidação ocasionadas pela quebra durante o descasque. Ressalta-se também que as áreas expostas (áreas que sofreram danos) não são uniformes, os danos resultaram em castanhas de diferentes tamanhos e formatos, variando de castanha para castanha, podendo levar a diferentes impactos na oxidação.

Tendo em vista que os óleos presentes no revestimento também são quantificados nas análises e que passaram por tratamento ultrassônico quando em solução, os valores de IP e DC encontrados para os tratamentos contendo tocoferóis no primeiro dia de análises, podem ser resultados do estado inicial de oxidação das castanhas somado ao tratamento ultrassônico das soluções de revestimento, uma vez que o tratamento ultrassônico aplica forças físicas extremas que podem decompor moléculas lipídicas e gerar radicais altamente reativos (Hosseini, Gharachorloo, Tarzi, Ghavami, & Bakhoda, 2015).

3.7 COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS CASTANHAS REVESTIDAS

Os resultados para as análises do comportamento mecânico das castanhas inteiras revestidas e castanhas controles para os testes de cisalhamento são apresentados nas Figuras 10, e para os testes de punção são apresentados na Figura 11.

Para força máxima em punção não houve diferenças para os diferentes dias de análises, tanto para as castanhas inteiras quanto para as castanhas quebradas para as castanhas revestidas.

Para energia em punção, também não foram evidenciados efeitos significativos da aplicação dos revestimentos nas castanhas, não havendo diferenças significativas para os diferentes dias de análise.

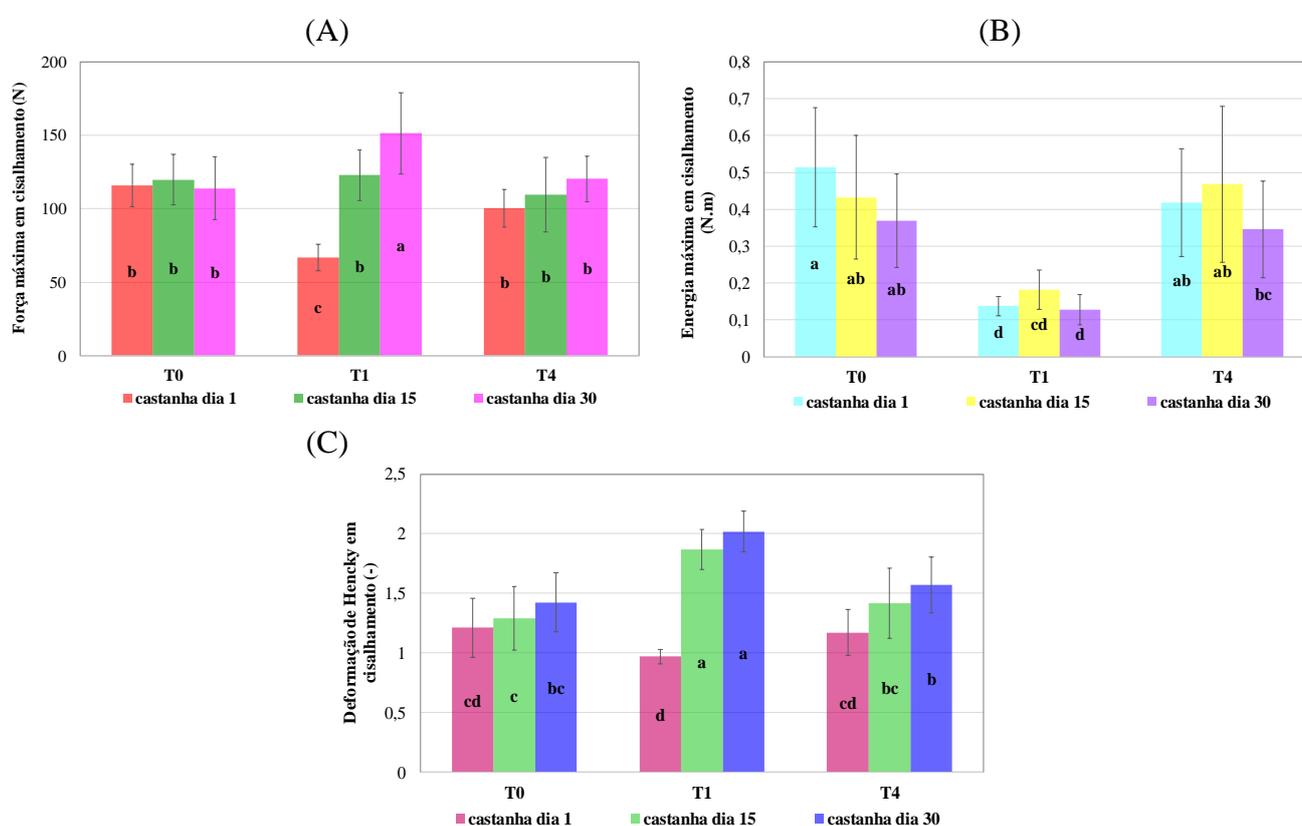


Figura 10 - Força máxima em cisalhamento (A), energia em cisalhamento (B) e deformação (C) para as castanhas inteiras.

T0 = castanhas sem cobertura; T1 = castanhas com revestimento (cmc + sorbitol) e T4 = castanhas com revestimento (cmc + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentado na figura, valores médios dentro de um mesmo gráfico com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

Assim como para os demais testes, a taxa de deformação das castanhas das castanhas inteiras e das castanhas quebradas também não apresentou diferenças significativas da aplicação do revestimento para os diferentes tempos de análises.

Pode-se afirmar, que, a aplicação do revestimento comestível não influenciou as propriedades mecânicas de punção das castanhas-do-Brasil revestidas, em que as castanhas revestidas se comportaram similarmente as castanhas sem revestimento para as propriedades mecânicas de punção avaliadas durante o período de armazenamento. Para as propriedades de cisalhamento, analisadas para as castanhas inteiras, pode-se notar que o revestimento comestível adicionado de tocoferol (T4) não influenciou no comportamento das castanhas para cisalhamento, para as diferentes análises realizadas durante o período de armazenamento, apresentando comportamento semelhante as castanhas controle (T0).

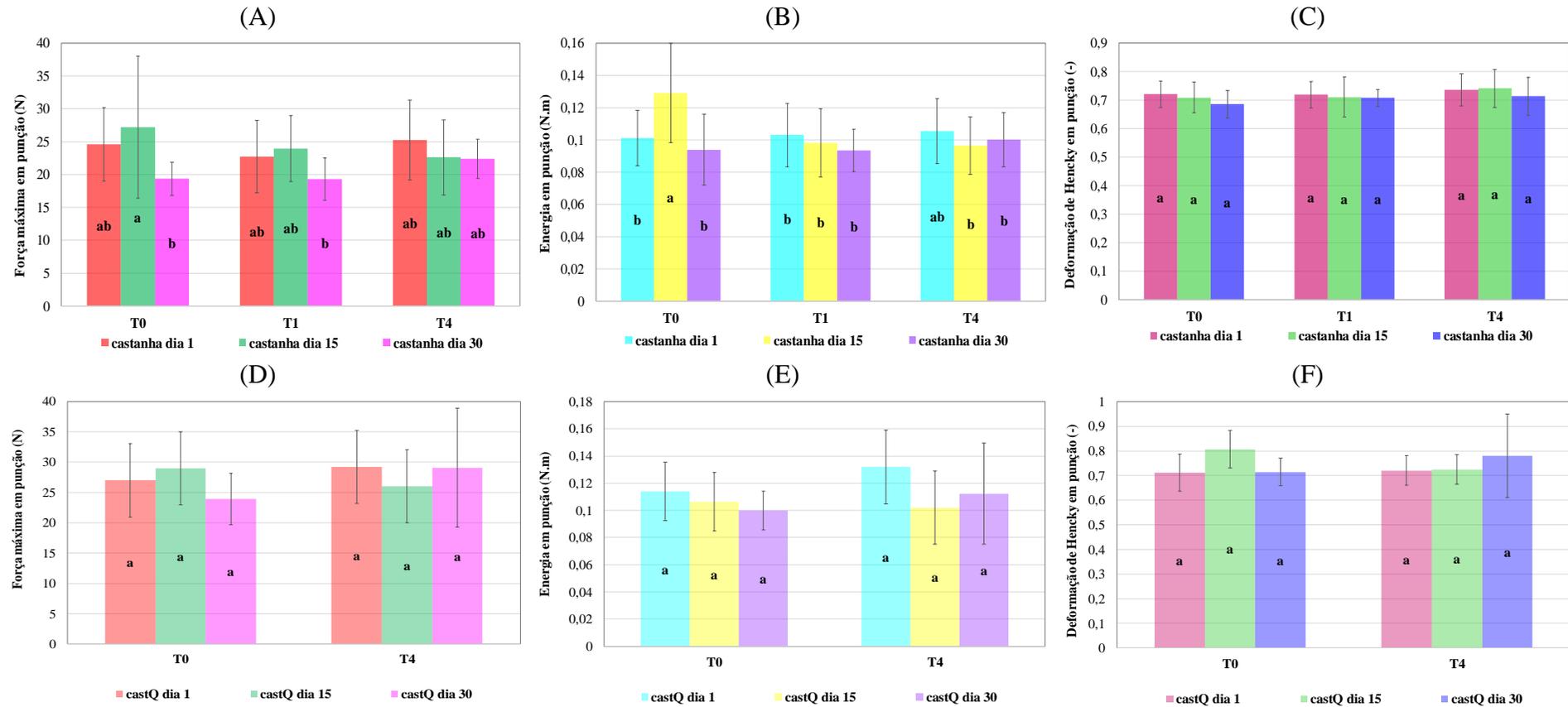


Figura 11 - Força máxima em punção, energia em punção e deformação para as castanhas inteiras (A, B e C, respectivamente), e Força máxima em punção, energia em punção e deformação para as castanhas quebradas (A, B e C, respectivamente).

T0 = castanhas sem cobertura; T1 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol) e T4 = castanhas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis), T0Q = castanhas quebradas sem cobertura e T4Q = castanhas quebradas com revestimento (CMC + sorbitol + lecitina de soja+0,25% tocoferóis).

Para cada dado apresentado na figura, valores médios dentro de um mesmo gráfico com letras iguais não são estatisticamente diferentes para teste de Tukey em um nível ($p < 0,05$).

4. CONCLUSÕES

A adição de tocoferóis afetou positivamente a capacidade antioxidante das soluções, bem como seu conteúdo fenólico e não influenciou no comportamento mecânico em tração e em punção das castanhas-do-Brasil revestidas. A aplicação da solução contendo tocoferóis em castanhas inteiras proporcionou estabilidade para formação de peróxidos durante o período de armazenamento. Os mesmos se apresentaram como revestimentos promissores para aplicação em alimentos de alto conteúdo lipídico para prevenção/retardamento de processos de oxidação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora Dra. Katiuchia Pereira Takeuchi, por toda dedicação e empenho dedicados ao desenvolvimento do trabalho, aos meus coorientadores Dra. Mariana Buranelo Egea, Dra. Geovana Rocha Plácido e Dr. Leonardo Gomes Vasconcelos, pelo apoio fundamental na realização do trabalho e a todos colegas que ajudaram de alguma forma na concretização da pesquisa. Agradeço também aos Laboratórios do IFGoiano (LabBBio, Biotecnologia, Central Analítica) e aos Laboratórios da UFG (LabMulti e CRTI) pelas realizações das análises.

FINANCIAMENTO

Financiamento: Este trabalho foi apoiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Goiás -FAPEG (concessão de bolsa de estudos: Chamada 003/2018, Processo N°: 2018 1026 7000 501), pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Mato Grosso -FAPEMAT (n° de concessão 222927/2015, e pelo CNPQ (n° de concessão 445648/2014-7) e *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

5. REFERÊNCIAS

- Alizadeh, L., Abdolmaleki, K., Nayebzadeh, K., & Shahin, R. (2019). Effects of tocopherol, rosemary essential oil and *Ferulago angulata* extract on oxidative stability of mayonnaise during its shelf life: A comparative study. *Food Chemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.028>
- AOCS. (1989a). American Oil Chemists' Society. Official method Cd 8-53. In *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society* (4th ed.). Champaign.
- AOCS. (1989b). American Oil Chemists' Society. Official method Ti 1a-64. In *Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society* (4th ed.). Champaign.
- Azzi, A. (2019, September 1). Tocopherols, tocotrienols and tocomonoenols: Many similar molecules but only one vitamin E. *Redox Biology*, Vol. 26. <https://doi.org/10.1016/j.redox.2019.101259>
- BLIGH, E. G. ., & DYER, W. J. (1959). A rapid method for total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology*, 37, 911–917.
- Bongiorno, D., Ceraulo, L., Ferrugia, M., Filizzola, F., Longo, A., Mele, A., ... Turco Liveri, V. (2006). Interactions of α -tocopherol with biomembrane models: Binding to dry lecithin reversed micelles. *International Journal of Pharmaceutics*. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.01.017>
- Bonilla, J., Poloni, T., & Sobral, P. J. A. (2018). Active edible coatings with Boldo extract added and their application on nut products: reducing the oxidative rancidity rate. *International Journal of Food Science & Technology*, 53(3), 700–708. <https://doi.org/10.1111/ijfs.13645>
- Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E., & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT - Food Science and Technology*. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- Carocho, M., Morales, P., & Ferreira, I. C. F. R. (2018, January 1). Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. *Trends in Food Science and Technology*, Vol. 71, pp. 107–120. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.11.008>
- Galus, S., & Kadzińska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.07.011>
- Ganiari, S., Choulitoudi, E., & Oreopoulou, V. (2017). Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. *Trends in Food Science & Technology*, 68, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2017.08.009>
- Ghasemlou, M., Khodaiyan, F., Oromiehie, A., & Yarmand, M. S. (2011). Characterization of edible emulsified films with low affinity to water based on kefir and oleic acid. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2011.05.013>
- Guerreiro, A. C., Gago, C. M. L., Faleiro, M. L., Miguel, M. G. C., & Antunes, M. D. C. (2015). The use of polysaccharide-based edible coatings enriched with essential oils

- to improve shelf-life of strawberries. *Postharvest Biology and Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.06.019>
- Hashemi, S. M. B., Mousavi Khaneghah, A., Ghaderi Ghahfarrokhi, M., & Eş, I. (2017). Basil-seed gum containing *Origanum vulgare* subsp. *viride* essential oil as edible coating for fresh cut apricots. *Postharvest Biology and Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.11.003>
- Hosseini, S., Gharachorloo, M., Tarzi, B. G., Ghavami, M., & Bakhoda, H. (2015). Effects of Ultrasound Amplitude on the Physicochemical Properties of Some Edible Oils. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*.
<https://doi.org/10.1007/s11746-015-2733-1>
- KANG, H. ., KIM, S. ., YOU, Y. ., LACROIX, M. ., & HAN, J. (2013). Inhibitory effect of soy protein coating formulations on walnut (*Juglans regia* L.) kernels against lipid oxidation. *LWT – Food Science and Technology*, *51*, 393–396.
- KOWALCZYK, D. ., ZIEBA, E. ., SKRZYPEK, T. ., & BARANIAK, B. (2017). Effect of carboxymethyl cellulose/candelilla wax coating containing ascorbic acid on quality of walnut (*Juglans regia* L.) kernels. *International Journal of Food Science and Technology*, *52*, 1425–1431.
- Kwon, H., Ko, J. H., & Shin, H. S. (2015). Evaluation of antioxidant activity and oxidative stability of spice-added mayonnaise. *Food Science and Biotechnology*.
<https://doi.org/10.1007/s10068-015-0165-1>
- Larrauri, M., Demaría, M. G., Ryan, L. C., Asensio, C. M., Grosso, N. R., & Nepote, V. (2016). Chemical and Sensory Quality Preservation in Coated Almonds with the Addition of Antioxidants. *Journal of Food Science*, *81*(1), S208-15.
<https://doi.org/10.1111/1750-3841.13164>
- Lawrence, M. J., & Rees, G. D. (2012). Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. *Advanced Drug Delivery Reviews*.
<https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.09.018>
- Lorenzo, G., Zaritzky, N., & Califano, A. (2008). Modeling rheological properties of low-in-fat o/w emulsions stabilized with xanthan/guar mixtures. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2008.02.005>
- Martelli, S. M., Motta, C., Caon, T., Alberton, J., Bellettini, I. C., do Prado, A. C. P., ... Soldi, V. (2017). Edible carboxymethyl cellulose films containing natural antioxidant and surfactants: α -tocopherol stability, in vitro release and film properties. *LWT - Food Science and Technology*.
<https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.11.026>
- Mori Cortés, N., Califano, A. N., & Lorenzo, G. (2019). Physical and chemical stability under environmental stress of microemulsions formulated with fish oil. *Food Research International*. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2019.01.067>
- Nourbehesht, N., Shekarchizadeh, H., & Soltanzadeh, N. (2018). Investigation of stability, consistency, and oil oxidation of emulsion filled gel prepared by inulin and rice bran oil using ultrasonic radiation. *Ultrasonics Sonochemistry*.
<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.12.029>
- Rufino, M. do S. M., Alves, R. E., Sousa De Brito, E., Maia De Morais, S., De Goes

- Sampaio, C., Pérez-Jiménez, J., & Saura-Calixto, F. D. (2007). *Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABTS +*.
- Sabaghi, M., Maghsoudlou, Y., Khomeiri, M., & Ziaifar, A. M. (2015). Active edible coating from chitosan incorporating green tea extract as an antioxidant and antifungal on fresh walnut kernel. *Postharvest Biology and Technology*, *110*, 224–228. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.08.025>
- Singleton, V. L., Orthofer, R., & Lamuela-Raventós, R. M. (1998). Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of folin-ciocalteu reagent. *Methods in Enzymology*. [https://doi.org/10.1016/S0076-6879\(99\)99017-1](https://doi.org/10.1016/S0076-6879(99)99017-1)
- Sogvar, O. B., Koushesh Saba, M., & Emamifar, A. (2016). Aloe vera and ascorbic acid coatings maintain postharvest quality and reduce microbial load of strawberry fruit. *Postharvest Biology and Technology*. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.11.019>
- Sørensen, A. D. M., Nielsen, N. S., & Jacobsen, C. (2010). Oxidative stability of fish oil-enriched mayonnaise-based salads. *European Journal of Lipid Science and Technology*. <https://doi.org/10.1002/ejlt.200900180>
- Takeuchi, K. P. (2008). *Propriedades macro- e microscópicas de geis de proteínas do leite e k-carragena*. Retrieved from <http://repositorio.unicamp.br/jspui/handle/REPOSIP/255565>

CONCLUSÃO GERAL

Os filmes apresentaram boa aparência, apresentando-se luminosos e claros e com boas propriedades mecânicas. Os tratamentos com adição de tocoferol se destacaram para as propriedades antioxidantes, conteúdo de compostos fenólicos totais e propriedades de barreira ao vapor de água. Pode-se afirmar que o poder antioxidante dos filmes foi proporcional a quantidade dos compostos antioxidantes adicionados.

A adição de tocoferóis afetou positivamente a capacidade antioxidante das soluções, bem como seu conteúdo fenólico e não influenciou no comportamento mecânico em tração e em punção das castanhas-do-Brasil revestidas. A aplicação da solução contendo tocoferóis em castanhas inteiras proporcionou estabilidade para formação de peróxidos durante o período de armazenamento.

As soluções filmogênicas se apresentaram promissoras para aplicação em alimentos de alto conteúdo lipídico, tanto na forma de filmes como revestimentos, para prevenção/retardamento de processos de oxidação.