

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS**

STEFANI MACHADO LOPES

**FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO LICOPENO PARA CONSERVAÇÃO DE
ÓLEO DE GIRASSOL E MANTEIGA**

Porto Alegre

2016

STEFANI MACHADO LOPES

**FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO LICOPENO PARA CONSERVAÇÃO DE
ÓLEO DE GIRASSOL E MANTEIGA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Ciência e
Tecnologia de Alimentos da
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul como requisito parcial para
obtenção do Título de Engenheiro de
Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Alessandro de
Oliveira Rios

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Simone
Hickmann Flôres

Porto Alegre

2016

CIP - Catalogação na Publicação

LOPES, STEFANI

FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO LICOPENO PARA
CONSERVAÇÃO DE ÓLEO DE GIRASSOL E MANTEIGA / STEFANI
LOPES. -- 2016.

46 f.

Orientador: ALESSANDRO DE OLIVEIRA RIOS.

Coorientadora: SIMONE HICKMANN FLÔRES.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Curso de
Engenharia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2016.

1. Filmes Biodegradáveis. 2. Licopeno. 3.
Nanoencapsulamento. 4. Alimentos. I. DE OLIVEIRA
RIOS, ALESSANDRO, orient. II. HICKMANN FLÔRES,
SIMONE, coorient. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO
FILMES BIODEGRADÁVEIS CONTENDO LICOPENO PARA CONSERVAÇÃO DE
ÓLEO DE GIRASSOL E MANTEIGA

Stefani Machado Lopes

Aprovada em: __/__/____

Alessandro de Oliveira Rios

Orientador

Doutor em Ciência de Alimentos

Simone Hickmann Flôres

Co-Orientadora

Doutora em Engenharia de
Alimentos

Ligia Damasceno Ferreira Marczak

Doutora em Engenharia Mecânica

Banca 1

Renata Moschini Daudt

Doutora em Engenharia Química

Banca 2

Dedico este trabalho à minha família, pelo incentivo, pela dedicação e pelo apoio constante.

AGRADECIMENTOS

À minha família, Daniel, Rose e João, que são meus maiores exemplos. Obrigada pelo amor incondicional, pelo incentivo e carinho.

Ao Leonardo, por todo carinho, companheirismo e apoio.

Ao meu orientador, Alessandro de Oliveira Rios, pelos ensinamentos, dedicação e amizade durante toda a vida acadêmica.

À minha co-orientadora, Simone Hickmann Flôres, pelas sugestões e ensinamentos.

Ao Renato Queiroz Assis pela parceria e amizade durante a realização desse trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por me proporcionar a oportunidade do conhecimento.

Aos funcionários do Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos, por toda atenção e cordialidade.

Ao pessoal do Laboratório de Compostos Bioativos por compartilhar ideias e bons momentos.

E por fim, agradeço a todos os colegas do curso de Engenharia de Alimentos, com quem convivi durante anos, aprendi e formei verdadeiros laços de amizade.

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades. Lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

(Charles Chaplin)

RESUMO

O desenvolvimento de filmes biodegradáveis com adição de antioxidantes naturais é uma alternativa a embalagens provenientes de fontes não renováveis e ao uso de antioxidantes sintéticos. Este estudo avaliou a estabilidade à oxidação lípidica de óleo de girassol e manteiga embalados em filmes biodegradáveis de amido de mandioca com adição de licopeno livre e nanoencapsulado. Os filmes com adição de licopeno livre e nanoencapsulado ofereceram maior proteção à oxidação para ambos os produtos submetidos às condições de oxidação acelerada (30°C para óleo de girassol e 15°C para manteiga, ambos sob incidência de luz com intensidade de 900-1000 lux). O óleo de girassol armazenado em filme com nanocápsulas de licopeno se manteve dentro do limite máximo permitido pelo *Codex Alimentarius* durante 30 dias; a manteiga permaneceu estável por 3 horas, quando embalada nesse filme. Os resultados obtidos comprovam a potencialidade da utilização de filmes biodegradáveis com adição de nanocápsulas de licopeno aplicados principalmente em produtos gordurosos.

Palavras-chave: Filmes Biodegradáveis. Nanocápsulas. Licopeno.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1– Secagem das placas contendo a solução filmogênica | 27 |
| Figura 2 – Embalagens utilizadas para o armazenamento de óleo de girassol | 28 |
| Figura 3- Condições de armazenamento das embalagens com óleo de girassol | 28 |
| Figura 4 – Embalagens utilizadas para o armazenamento de manteiga..... | 29 |
| Figura 5 – Condições de armazenamento das embalagens de óleo de girassol | 29 |
| Figura 6 - Índice de peróxidos (IP) do óleo de girassol armazenado a 30°C por 30 dias. | 33 |
| Figura 7- Índice de dienos conjugados (DC) do óleo de girassol armazenado a 30°C. | 35 |
| Figura 8 - Índice de trienos conjugados (TC) do óleo de girassol armazenado a 30°C. | 35 |
| Figura 9 – Índice de peróxidos da manteiga armazenada a 15°C com incidência de luz. | 37 |
| Figura 10 - Índice de dienos conjugados (DC) da manteiga armazenada a 15°C com incidência de luz. | 38 |
| Figura 11 - Índice de trienos conjugados (TC) da manteiga armazenada a 15°C com incidência de luz. | 39 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------|----------------------------------------------------------------|----|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 11 |
| 1.1 | OBJETIVOS | 12 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 13 |
| 2.1 | Filmes biodegradáveis ativos..... | 13 |
| 2.2 | Antioxidantes | 14 |
| 2.3 | Carotenoides | 15 |
| 2.4 | Ação antioxidante do licopeno | 15 |
| 2.5 | Nanoencapsulamento..... | 17 |
| 2.6 | Carotenoides em filmes biodegradáveis | 18 |
| 2.7 | Óleos vegetais e oxidação lipídica | 20 |
| 2.8 | Manteiga e oxidação lipídica..... | 22 |
| 3 | MATERIAIS E MÉTODOS | 25 |
| 3.1 | Materiais | 25 |
| 3.2 | Métodos..... | 25 |
| 3.2.1 | Extração de licopeno | 25 |
| 3.2.2 | Obtenção das nanocápsulas de licopeno | 26 |
| 3.2.3 | Elaboração dos filmes | 26 |
| 3.2.4 | Embalagem e armazenamento do óleo de girassol | 27 |
| 3.2.5 | Embalagem e armazenamento da manteiga | 28 |
| 3.2.6 | Extração do óleo da manteiga | 29 |
| 3.2.7 | Estabilidade oxidativa do óleo de girassol e da manteiga | 30 |
| 3.2.7.1 | Determinação do índice de peróxidos (IP) | 30 |
| 3.2.7.2 | Determinação dienos e trienos conjugados..... | 31 |
| 3.2.8 | Análise Estatística | 31 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 33 |
| 4.1 | Estabilidade oxidativa do óleo de girassol | 33 |
| 4.2 | Estabilidade oxidativa da manteiga..... | 37 |
| 5 | CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 41 |
| | REFERÊNCIAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

Filmes biodegradáveis ao serem descartados podem ser decompostos por micro-organismos para formar compostos simples, sendo uma alternativa ao uso de embalagens sintéticas provenientes de fontes não renováveis que podem se acumular no meio ambiente e causar grande impacto. Tais filmes podem ser obtidos a partir de polímeros renováveis como gelatina (BITENCOURT et al., 2014), metilcelulose (NORONHA et al. 2014) e amido (REIS et al, 2014), sendo este último o mais utilizado devido ao seu baixo custo, disponibilidade e boas características formadoras de filmes.

Dentre os diferentes tipos de amido, destaca-se o amido de mandioca. Esse polímero possui boa homogeneidade, flexibilidade, transparência, boa biodegradabilidade e é usado como substituto de embalagens convencionais (PAGNO et al., 2016; PERAZZO et al., 2014; REIS et al., 2014).

Ao considerar o processo de oxidação um dos grandes responsáveis pela deterioração de alimentos com elevado teor de gordura, antioxidantes naturais como vitaminas, carotenoides ou mesmo produtos que contêm estes compostos, têm sido incorporados aos filmes biodegradáveis com o intuito de prolongar a vida de prateleira dos alimentos (LÓPEZ-RUBIO; LAGARON, 2010; SIRIPATRAWAN; HARTE, 2010; SOUZA et al., 2011; SANTANA et al., 2013; NORONHA et al., 2014). Entre esses compostos estão os carotenoides, que se encontram presentes em diferentes alimentos na forma de pigmentos, e a sua atividade antioxidante está relacionada às ligações duplas conjugadas existentes na sua estrutura. O licopeno é um carotenoide com uma estrutura composta por onze ligações duplas conjugadas, que ao mesmo tempo em que proporciona um elevado poder antioxidante também causa uma maior susceptibilidade à degradação. Alguns estudos relatam a estabilidade deste composto em diferentes sistemas modelos e condições de armazenamento, como aquecimento e iluminação (LEE; CHEN, 2002, CHEN et al., 2009), e demonstram que o acondicionamento nessas condições contribuem para o aumento do processo degradação. Uma alternativa para aumentar a estabilidade do licopeno é a técnica de nanoencapsulamento, que pode minimizar ou retardar esse processo durante a estocagem.

Neste contexto, o licopeno nanoencapsulado pode representar um excelente antioxidante natural para a adição em filmes biodegradáveis, com o intuito de reduzir a oxidação lípidica em alimentos, como por exemplo, produtos gordurosos como óleo de girassol e manteiga. Tais produtos devem ser armazenados ao abrigo da luz e a baixas temperaturas devido a sua suscetibilidade à oxidação o que causa alterações indesejáveis na coloração, textura, sabor e aroma.

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho foi verificar a estabilidade à oxidação lípidica de produtos gordurosos (óleo de girassol e manteiga) embalados com filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e incorporados de licopeno livre ou nanoencapsulados.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Filmes biodegradáveis ativos

As embalagens possuem diversas funcionalidades quando aplicadas a alimentos, como aumentar a vida de prateleira do produto, impedir contaminações, proteger contra danos mecânicos e facilitar o transporte e o armazenamento. Além disso, possibilitam fracionar os alimentos em porções ideais para o consumo.

Atualmente, a maioria das embalagens utilizadas é produzida a partir de polímeros sintéticos provenientes de fontes não renováveis de energia, como o petróleo (SIRACUSA et al., 2008). Essas embalagens são muito resistentes à degradação natural quando descartadas no meio ambiente, portanto geram um acúmulo de resíduos e causam grande impacto. Em vista a essa situação, nos últimos anos surgiu um maior interesse no desenvolvimento de filmes biodegradáveis para a aplicação como embalagens de alimentos.

Filmes biodegradáveis são preparados a partir de recursos renováveis e, ao serem descartados ao meio ambiente, podem ser decompostos por micro-organismos formando compostos simples como metano, água e dióxido de carbono. A elaboração destes filmes está fundamentada na dispersão ou solubilização de biopolímeros em um solvente (água, etanol ou ácidos orgânicos) acrescida de aditivos, como os plastificantes, para obter uma solução filmogênica que posteriormente é transferida para um suporte. Após, a solução passa por uma etapa de secagem para a formação dos filmes, elaboração conhecida como método de *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

Os filmes são elaborados a partir de biopolímeros como polissacarídeos, proteínas e lipídios ou da combinação destes compostos, sendo o amido um dos biopolímeros mais utilizados para compor esses materiais pelo seu custo e disponibilidade. As mudanças que ocorrem nos grânulos de amido durante a gelatinização e retrogradação são os principais determinantes para a formação do filme de amido (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008), o que permite a construção de uma matriz polimérica homogênea e amorfa (SOUZA; ANDRADE, 2000). Filmes obtidos de amidos são caracterizados por apresentarem baixa espessura e boa flexibilidade. Em sua maioria, apresentam boas propriedades de

barreira ao oxigênio e geralmente, para melhorar as propriedades mecânicas destes filmes são adicionado plastificantes como o glicerol (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; MATTA JR et al., 2011).

Os filmes biodegradáveis também podem ser ativos, os quais atuam sobre o alimento com outras funções além do revestimento, de modo que podem interagir com o produto e modificar desejavelmente suas características através da adição de agentes com função antioxidante, antimicrobiana, enzimática, corante ou aromática, os quais conferem manutenção e aumento da vida útil dos alimentos. Devido à preferência atual do consumidor por produtos alimentícios naturais, seguros e de alta qualidade, atrelado a uma maior preocupação com o meio ambiente, estão sendo realizadas pesquisas relacionadas ao desenvolvimento de filmes biodegradáveis com adição de antioxidantes naturais para aplicação em alimentos.

2.2 Antioxidantes

Os antioxidantes retardam o processo de oxidação lipídica, reação comum em alimentos que contém matéria graxa, e que ocasiona alterações indesejáveis no sabor, coloração, textura e no valor nutricional desses alimentos. Esses compostos interrompem a cadeia de reações oxidativas pelo sequestro de radicais livres e, portanto, reduzem a velocidade da oxidação. Os antioxidantes sintéticos são muito utilizados na indústria de alimentos devido ao menor custo e a maior estabilidade quando comparado aos naturais, sendo os mais utilizados, os aditivos sintéticos BHA (butil-hidroxianisol) e BHT (butil-hidroxitolueno). No entanto, há uma preocupação com a possibilidade de esses compostos sintéticos apresentarem efeitos tóxicos, o que incentiva a utilização de substâncias naturais (RAMALHO; JORGE, 2006). Antioxidantes naturais são compostos provenientes de fontes naturais como plantas, sementes, frutas e hortaliças, dentre esses compostos estão o ácido ascórbico, vitamina E, tocoferóis, compostos fenólicos e em destaque os carotenoides, o maior grupo de pigmentos naturais encontrado na natureza (ARBOS et al., 2010; JORGE et al., 2009; JORGE; MALACRIDA, 2008; MELO et al., 2008; OLIVEIRA et al., 2011).

2.3 Carotenoides

Os carotenoides são responsáveis pela coloração, que varia do amarelo ao vermelho, estão presentes em alimentos como frutas, verduras, crustáceos, peixes e aves, e apresentam grande importância devido a sua atividade antioxidante, relacionada à existência do conjunto de ligações duplas conjugadas em sua estrutura. Quimicamente são compostos polisoprenoides e são classificados em dois grupos, carotenos e xantofilas. Os carotenos ou também chamado carotenoides hidrocarbonos, são compostos apenas de carbono e hidrogênio e são exemplos desse grupo: α -caroteno, β -caroteno e licopeno. As xantofilas são derivados oxigenados dos carotenos e contém pelo menos uma função hidroxil, ceto, epóxido, metoxi ou ácido carboxílico e são exemplos: luteína, zeaxantina e astaxantina (QUIRÓS; COSTA, 2006).

Dentre os carotenoides que apresentam maior atividade antioxidante há um destaque para o β -caroteno e o licopeno. O β -caroteno possui alta atividade pró-vitamina A quando comparado a outros carotenoides, é um dos compostos mais estudados e demonstra atividade protetora tanto em alimentos como no organismo humano. Estudos indicam que o β -caroteno auxilia na prevenção de doenças crônicas, como o câncer e doenças cardiovasculares (PANG et al., 2010; HAMERSKI et al., 2013).

O licopeno por sua vez tem sido cada vez mais estudado, sendo suas principais fontes o tomate, a goiaba rosa, a melancia e o mamão. Os estudos indicam o licopeno como sendo o carotenoide com a maior capacidade sequestrante do oxigênio singlete e, portanto estudos têm sido realizados para viabilizar a adição de licopeno e produtos fonte desse carotenoide no desenvolvimento de novos produtos, como sorvete, mortadela, salsichas, com o intuito de aumentar a estabilidade dos alimentos à oxidação durante o armazenamento (DOMÉNECH-ASENSI et al., 2013; MERCADANTE et al., 2010; RIZK et al., 2014).

2.4 Ação antioxidante do licopeno

A elevada atividade antioxidante do licopeno tem sido atribuída a sua estrutura molecular, uma vez que é constituído por onze ligações duplas

conjugadas, porém essa longa estrutura química também é responsável pela sua maior suscetibilidade a degradação. Além disso, devido a tal característica química, este pigmento é um composto relativamente apolar, solúvel em óleos e insolúvel em água. A sua forma cristalina dificulta a solubilização em água e portanto a sua utilização em produtos alimentares, principalmente em meios aquosos, sendo necessário para a estabilidade do composto a produção de uma suspensão com diâmetro de partícula pequeno (VARONA et al., 2013).

As condições de processamento e armazenamento, especificamente a incidência de luz, temperatura elevada por longos períodos, presença de oxigênio, podem tornar o licopeno mais suscetível à degradação. O licopeno pode sofrer degradação através dessas fontes, como também através de íons metálicos, como Cu^{+2} e Fe^{+3} que catalisam a reação de isomerização e oxidação (SHI, 2000).

Chen et al., (2009) analisaram o efeito da temperatura e da presença de luz na estabilidade do licopeno em um sistema modelo água e óleo. Observaram que altas temperaturas de aquecimento (120°C e 140°C) e a irradiação de luz ($300 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, $500 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$, e $700 \mu\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$) ocasionaram um aumento da degradação e isomerização do licopeno, com alterações da configuração *trans* para configuração *cis*. As altas temperaturas ocasionaram maiores prejuízos do que a exposição à luz nos níveis estudados.

Contudo, o licopeno pode oxidar-se para preservar outros constituintes alimentares durante o processamento e armazenamento. Montesano et al., (2006) ao avaliarem a oxidação do azeite de oliva extra-virgem adicionado de licopeno puro durante o período de armazenamento, constataram que o licopeno promoveu a preservação de compostos fenólicos e vitamina E. Após 37 semanas de armazenamento em temperatura ambiente e protegido da luz, o azeite apresentou um teor final de licopeno de 60 % em relação a quantidade inicial. Na análise de peróxidos após as 37 semanas de armazenamento, a amostra sem adição de licopeno puro apresentou teor de 29 mEq.kg^{-1} , enquanto as amostras com concentrações de licopeno de $0,5 \text{ mg}/100 \text{ g}$ e $1,0 \text{ mg}/100 \text{ g}$ indicaram índice de peróxido de 14 mEq.kg^{-1} , o que demonstrou a ação antioxidante deste carotenoide.

Como alternativa para melhorar a estabilidade do licopeno e prolongar sua ação antioxidante, pode-se utilizar a técnica de nanoencapsulamento, que contribui para aumento da solubilidade do composto em água o que pode ampliar o seu uso em alimentos (DOS SANTOS et al., 2016).

2.5 Nanoencapsulamento

O nanoencapsulamento é uma tecnologia promissora com amplo potencial em aplicações na área de alimentos. Estudos indicam a utilização da encapsulação para proteger compostos bioativos como antioxidantes, micronutrientes e enzimas (GOUIN, 2004). O nanoencapsulamento possibilita melhor estabilidade, proteção contra a oxidação, retenção de voláteis e liberação controlada dos compostos (EZHILARASI et al., 2013).

Dentre os estudos de nanoencapsulamento de carotenoides, destaca-se o β -caroteno. Os dados existentes na literatura indicam que o encapsulamento do β -caroteno proporciona a diminuição da velocidade de degradação deste composto durante o armazenamento (TAN; NAKAJIMA, 2005; YUAN et al., 2008; YIN et al., 2009).

Outro carotenoide relevante nos estudos com nanocápsulas é o licopeno. Ha et al. (2015) prepararam nanoemulsões de licopeno com diferentes tamanhos, entre 100 e 200 nm, e concluíram que as nanoemulsões demonstraram atividade antioxidante, grande eficiência em sequestrar radicais livres, maior estabilidade aquosa e alta bioacessibilidade *in vitro*.

Licopeno também foi encapsulado por Dos Santos et al. (2015), os quais produziram extrato com 93,9% de pureza e 95,12% de eficiência de encapsulação. As nanocápsulas apresentaram diâmetro médio de 193 nm, potencial zeta de -11,5 mV e não demonstraram modificações no perfil granulométrico durante o período de armazenamento de 4 semanas a temperatura ambiente, logo foram consideradas fisicamente estáveis. Durante o determinado período ocorreu uma diminuição da quantidade de licopeno, no entanto, após 14 dias e a temperatura ambiente, as nanocápsulas apresentaram 50% do teor de licopeno. Portanto a nanoencapsulação proporcionou uma maior estabilidade e solubilidade em água deste composto.

Do Santos et al. (2016) avaliaram a estabilidade de nanocápsulas de licopeno em diferentes condições de temperatura, iluminação e composição da atmosfera durante o armazenamento. O licopeno nanoencapsulado apresentou maior energia de ativação do que o licopeno livre, em todas as condições testadas, o que confirma a maior estabilidade do composto na forma de nanocápsula. Durante o armazenamento houve uma diminuição do conteúdo de licopeno que pode estar relacionada com a presença de oxigênio no frasco. Em temperatura de refrigeração

a 5°C, aproximadamente 40% do teor de licopeno manteve-se estável durante 42 dias de armazenamento. O estudo mostrou que nanoencapsulamento fornece uma proteção adicional que impede a rápida degradação do licopeno sob condições de oxigênio, luz e temperatura.

2.6 Carotenoides em filmes biodegradáveis

No desenvolvimento de filmes biodegradáveis pode-se adicionar substâncias com o intuito de aumentar a vida útil dos alimentos através da maior estabilidade a oxidação. Alguns estudos visam a adição de compostos fenólicos, vitaminas e carotenoides no desenvolvimento de filmes com atividade antioxidante, como exemplo, filmes biodegradáveis de amido de mandioca adicionados de extrato de erva-mate (MACHADO et al., 2012), filmes biodegradáveis de amido de mandioca com adição de polpas de manga, acerola e seriguela (DANTAS et al., 2015), filme biodegradável de quitosana com adição de urucum (SANTANA et al., 2013) e filmes biodegradáveis de metilcelulose adicionado de nanocápsulas com α -tocoferol (NORONHA et al., 2014).

Ao desenvolver diferentes filmes biodegradáveis de policaprolactona (PLA), poli(ácido láctico) (PCL) e poli(hidroxibutirato-valerato) (PHBV), adicionados de β -caroteno (2×10^{-4} g/ml de solução filmogênica), López-Rubio e Lagaron (2010) verificaram que a adição desse composto resultou em aumento significativo na plasticidade dos filmes. Além disso, mesmo com a rápida degradação do β -caroteno quando exposto a luz UV, esses filmes mantiveram suas propriedades mecânicas mais estáveis do que os filmes sem adição do composto.

Pagno et al. (2016), ao desenvolverem filmes biodegradáveis com base de amido de mandioca adicionados de bixina nanoencapsulada em diferentes concentrações (2%, 5%, 8% e 10%), verificaram que maiores concentrações de bixina (8% e 10%) exibiram uma diminuição significativa da resistência à tração e a solubilidade em água e um aumento do alongamento à ruptura e permeabilidade ao vapor de água. Além disso, concentrações maiores apresentaram melhorias na proteção contra os raios UV e luz visível.

No desenvolvimento de filmes a base de amido de mandioca, incorporados de polpa de manga (10%, 20% e 30%) e extrato aquoso obtido a partir de erva-mate

(20%, 30% e 40%), Reis et al. (2014) verificaram que a adição desses compostos causou alterações nas propriedades mecânicas e de barreira dos filmes, como a redução da permeabilidade ao vapor de água, diminuição da resistência a tração, alongamento e flexibilidade dos filmes. O aumento da concentração de polpa e de extrato de erva-mate indicou a diminuição na susceptibilidade à oxidação do produto embalado.

Ao adicionar extrato de chá verde na elaboração de filmes a partir de quitosana, Siripatrawan e Harte (2010) constataram que o aumento da concentração (0 a 20%) de extrato contribuiu para uma diminuição da luminosidade e opacidade dos filmes. Adições superiores a 5% de extrato diferiu significativamente quanto à resistência a tração e alongamento na ruptura, apresentando melhorias nas características mecânicas dos filmes. O teor de compostos fenólicos aumentou de acordo com a concentração de extrato adicionado, onde a formulação de 20% de adição apresentou maior teor e conseqüentemente maior atividade antioxidante.

Bitencourt et al. (2014) ao desenvolver filmes a base de gelatina adicionados de extrato etanólico de cúrcuma (0, 5, 50, 100, 150, e 200 g/100 g de gelatina), verificaram que o aumento do extrato contribuiu para um aumento na cor amarela dos filmes, auxiliando na barreira contra à luz, onde o filme com maior concentração de extrato apresentou boa barreira aos raios UV e luz visível. O aumento da concentração de extrato contribuiu para uma maior atividade antioxidante, uma diminuição à permeabilidade ao vapor de água quando comparado com o filme controle, aumento da resistência a tração, alongamento na ruptura e diminuição da elasticidade.

Ao produzir filmes com farinha de açafraão, Maniglia et al. (2014) observaram maior atividade antioxidante nos filmes devido à presença de compostos antioxidantes como a curcumina, bisdemetoxicurcumina e desmetoxicurcumina. Os filmes apresentaram alta resistência à tração e baixa solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e opacidade.

Dantas et al. (2015) avaliaram as propriedades de filmes biodegradáveis de amido de mandioca adicionado de polpas de frutas tropicais (manga, acerola e seriguela) e constataram que a adição das polpas nas concentrações de 5%, 10%, 15% e 20% ocasionaram um aumento nas propriedades de barreira dos filmes, uma maior espessura, maior resistência ao rompimento e menor capacidade de

deformação. O acréscimo nos teores de polpa indicou maior capacidade antioxidante e, portanto, uma maior proteção à oxidação lipídica.

2.7 Óleos vegetais e oxidação lipídica

Óleo comestível é o produto alimentício constituído principalmente por triglicerídeos, obtidos unicamente de matéria-prima vegetal, refinado mediante o emprego de processos tecnológicos adequados. Pode conter pequenas quantidades de outros lipídios, como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres, naturalmente presentes no óleo vegetal (MAPA, 2006).

Os óleos vegetais são ricos em ácidos graxos poli-insaturados, estando presentes ainda lipídeos formados durante o processamento, como mono e diacilgliceróis, esteróis, tocoferóis, compostos fenólicos, pigmentos como carotenoides e clorofilas e metais de transição como ferro e cobre. Os compostos presentes no óleo são susceptíveis à oxidação e como consequência geram produtos e características sensoriais indesejáveis como escurecimento, o aumento da viscosidade, alterações de sabor e aroma. A degradação dos óleos por meio da oxidação pode ocorrer de forma espontânea e acelerada por substâncias pró-oxidantes como, metais de transição, exposição à luz, elevadas temperaturas ou concentrações de oxigênio, sendo a maioria das alterações ocorridas devido a fatores externos, seja luz, temperatura, embalagem e umidade (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011).

Rocha e Almeida (2006) avaliaram o efeito da temperatura e da luminosidade nas características físico-químicas dos óleos de soja e girassol durante armazenamento em diferentes condições de estocagem, em temperatura controlada e em temperatura ambiente, com e sem incidência de luz. Foi constatado que o tempo de armazenamento não ocasionou alterações significativas nas amostras analisadas e que dentre as condições estudadas, as amostras que sofreram maiores alterações foram àquelas expostas à luz, sendo principalmente constatado nos parâmetros de estabilidade oxidativa e viscosidade.

Reis et al. (2014) estudaram a estabilidade oxidativa do óleo de palma embalado em filmes de amido de mandioca adicionado de diferentes concentrações de extrato de erva-mate e polpa de manga. O produto foi armazenado por um

período de 90 dias em condições controladas de 63% de umidade relativa e temperatura de $30 \pm 2^{\circ}\text{C}$. O óleo de palma armazenado no filme adicionado somente de extrato de erva-mate mostrou índice de peróxidos inferior ($10,56 \text{ mEq.kg}^{-1}$) em comparação com o filme com a adição somente de polpa de manga ($11,09 \text{ mEq.kg}^{-1}$). Todos os filmes com adição dos compostos apresentaram menores índices de peróxidos quando comparados ao filme controle sem aditivos, o que indica uma maior estabilidade oxidativa com a incorporação dos compostos.

Iahnke et al. (2015) estudaram a adição de resíduos de cenoura minimamente processada e cápsulas de gelatina no desenvolvimento de filmes de gelatina sobre a estabilidade de óleo de girassol. O produto foi submetido a teste acelerado de oxidação, e armazenado por 28 dias em condições de 54% de umidade, 40°C e com exposição à luz fluorescente. Os filmes com adição do resíduo, ao final do estudo, apresentaram índice de peróxidos em média 35 vezes menor que os controles (placa de Petri aberta e pote plástico fechado), e mantiveram-se abaixo do limite estipulado pelo *Codex Alimentarius* (10 mEq.kg^{-1}) durante os 28 dias de armazenamento.

Pagno et al. (2016) demonstraram que óleo de girassol acondicionado em filmes de fécula de mandioca adicionado de nanocápsulas de bixina nas concentrações de 2%, 5% e 8%, quando submetidos às condições de oxidação acelerada, 75% de umidade, temperatura de $35^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ com incidência de luz fluorescente, apresentaram menores índices de peróxidos (2,3, 3,2, e 3,3 vezes, respectivamente), em relação ao óleo armazenado em filme sem adição de nanocápsulas.

Souza et al. (2011) investigaram a estabilidade do óleo de palma acondicionado em filme de amido de mandioca com adição de polpas de manga e acerola, durante o período de armazenamento de 45 dias em condições de oxidação acelerada, 63% de umidade a temperatura de 30°C . Menores índices de peróxidos (36,12%) foram observados nas formulações que continham altas concentrações de compostos quando comparado ao filme controle sem adição, constando que a adição desses compostos é eficaz na preservação a oxidação dos produtos embalados.

2.8 Manteiga e oxidação lipídica

Entende-se por manteiga o produto gorduroso obtido exclusivamente pelo batimento e malaxagem, com ou sem alteração biológica de creme pasteurizado derivado unicamente do leite de vaca, por processos tecnologicamente adequados. A matéria gorda da manteiga deverá estar composta somente de gordura láctea e pode ser adicionado ao produto fermento láctico selecionado (denominada manteiga maturada) ou sal na concentração de $2 \text{ g} \cdot 100 \text{ g}^{-1}$ de manteiga, além de corantes naturais ou sintéticos (*Bixina orellana*, β -caroteno e cúrcuma ou curcumina) e alguns coadjuvantes como sais neutralizantes (BRASIL,1996).

Manteiga é uma emulsão água em óleo, possui consistência sólida, em temperaturas de 20°C apresenta-se pastosa, textura uniforme e lisa, com distribuição uniforme de água. Deve apresentar coloração branca amarelada, sem pontos de outra coloração ou manchas (BRASIL,1996).

Em seus parâmetros mínimos de qualidade, deve conter no mínimo 82% de matéria gorda, na manteiga salgada não pode ser inferior a 80%, máximos de 16% de umidade, 3 milimoles de acidez na gordura por 100 g de matéria gorda e 1 meq de peróxido por kg de matéria gorda (BRASIL,1996)

A manteiga convencional apresenta 59,5% de ácidos graxos saturados majoritários, dentre eles estão o palmítico (C 16:0) o que representa 25,2%, seguido pelo mirístico (C 14:0) com 9,9%, ácido esteárico (C 18:0) com 8,1%, butírico (C 4:0) com 3,3%, láurico (C 12:0) com 3,1%, cáprico (C 10:0) com 2,77%, caproico (C 6:0) com 2,1% e caprílico (C 8:0) com 1,2%. Os ácidos graxos majoritários insaturados presentes na manteiga abrangem 28,9% e são constituídos majoritariamente por 17,3% de oleico (C 18:1 $\Delta 9$), 1,7% de linoleico (C 18:2 $\Delta 9$), 1,4% de palmitoléico (C 16:1 $\Delta 9$) e 0,5% de linolênico (C 18:3 $\Delta 9$) (MALLIA et al., 2008).

Devido às características da formulação da manteiga, com elevada quantidade de gordura, é indispensável um correto armazenamento, pois fatores como luz, temperatura, concentração de oxigênio e presença de metais podem influenciar nas reações de oxidação lipídica. A oxidação lipídica decorre da interação de lipídeos com oxigênio e é uma das mais importantes reações químicas que ocorre em alimentos compostos por óleo e gordura, sendo responsável pela deterioração da qualidade dos alimentos e relaciona-se com o desenvolvimento de

sabores e odores indesejáveis, redução dos níveis de ácidos graxos essenciais, biodisponibilidade de vitaminas, proteínas e pigmentos, que acarreta na redução da qualidade e conseqüentemente na sua estabilidade, com diminuição da vida de prateleira do produto.

Ozturk et al. (2006) e Soulti et al. (2007) estudaram a influência da temperatura no acondicionamento de manteigas, e verificaram que quanto mais altas as temperaturas de armazenamento, maior a velocidade das reações de oxidação, entretanto, baixas temperaturas, como de refrigeração ou congelamento, não implicam em uma paralisação da oxidação, apenas a diminuição na velocidade dessas reações.

Gonçalves e Baggio (2012), ao analisarem manteigas em diferentes embalagens, verificaram que manteiga embalada em plástico transparente, sem barreira a luz, está mais susceptível a oxidação, pois apresenta maior índice de peróxidos ($1,80 \pm 0,36 \text{ mEq.kg}^{-1}$) comparado a manteigas acondicionadas em embalagens metalizadas que fornecem uma barreira a luz ($0,35 \pm 0,24 \text{ mEq.kg}^{-1}$).

Perazzo et al. (2014) analisaram manteiga embalada em filme de amido de mandioca incorporado com diferentes concentrações de extrato de chá verde e corante extraído do óleo de palma. A manteiga foi armazenada durante 45 dias sob condições aceleradas, 62% de umidade relativa, temperatura de $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ e sem incidência de luz. As concentrações de extrato de chá verde variaram entre 2,5 a 7,5% e as de corante entre 0,01 a 1,00%. As manteigas embaladas em filmes com adição dos compostos apresentaram menores índices de peróxidos quando comparadas aos controles: manteigas sem embalagem, embaladas em filmes sem adição de extrato e embaladas em polietileno de baixa densidade. No entanto, concentrações médias de extrato de chá verde e corante apresentaram menores índices de peróxidos e, portanto, oferecem melhor proteção frente à oxidação.

Brandão et al. (2015) analisaram o efeito de óleo essencial de orégano em manteigas. Foram desenvolvidas três formulações de manteiga, manteiga padrão, manteiga adicionada de 0,005% de óleo essencial e manteiga padrão embalada em filme biodegradável de amido de mandioca adicionado de 1% de óleo essencial de orégano. As amostras foram armazenadas a 5°C durante 60 dias. Foi constatado que as três formulações se mantiveram dentro dos padrões exigidos pela legislação durante o período de armazenamento, no entanto a formulação de filme com adição

de óleo essencial apresentou maiores quantidades de monoaldeído, que é um dos principais produtos formados durante a oxidação, o que indica menor proteção frente ao processo oxidativo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Amido de mandioca (Yoki Alimentos, São Paulo, Brasil) foi utilizado como base para o desenvolvimento dos filmes e o glicerol (Merk, Brasil) foi utilizado como plastificante. Tomates, óleo de girassol sem antioxidante (Cargill Agrícola SA, Brasil) e manteiga sem antioxidante (Elebat Alimentos AS, Brasil) foram adquiridos em supermercado local em Porto Alegre, Brasil. Para obtenção das nanocápsulas de licopeno, o polímero policaprolactona (PCL) e o monoesterato de sorbitana foram adquiridos da Sigma (St. Louis, MO, USA), triglicérides do ácido cáprico e caprílico (CCTs) e polisorbato 80 foram adquiridos da Delaware (Porto Alegre, Brasil). Todos os outros químicos e solventes usados foram de grau analítico ou farmacêutico.

3.2 Métodos

3.2.1 Extração de licopeno

Foram pesados aproximadamente 500g de tomates, retiradas as sementes, cortado em cubos pequenos e transferido para um béquer de 1,5 L. Após, adicionou-se acetato de etila na proporção 2:1 e manteve-se sob agitação mecânica durante 2 h, o béquer foi coberto com um papel alumínio para proteção contra a luz, foram realizadas duas extrações. Em seguida, os extratos obtidos foram filtrados e concentrados sob pressão reduzida. Após, o extrato foi colocado em um banho de gelo e adicionou-se lentamente 5 mL de diclorometano e em seguida 20 mL de etanol gelado (99,7%). A solução obtida foi armazenada sob temperatura de congelamento a -18°C por 12h para formação de cristais e após, filtrados e lavados com 50 mL de etanol gelado se seco sob pressão reduzida.

3.2.2 Obtenção das nanocápsulas de licopeno

As nanocápsulas de licopeno foram obtidas através do método descrito por dos Santos et.al (2015). Para a formação da fase orgânica foram utilizados 200 mg de polímero PCL, 320 μ L de triglicerídeos cáprico e caprílico, 76 mg de monoestearato de sorbitano, 48 mL de acetona e 6 mL de etanol e submetidos a agitação magnética durante 30 minutos a 40°C. Após a solubilização da fase orgânica, foi adicionado o extrato de licopeno (93,9%) e agitou-se magneticamente a solução durante 10 minutos a temperatura de 40°C. Em seguida, a fase orgânica foi injetada na fase aquosa, composta de 154 mg de polissorbato 80 e 106 mL de água e agitou-se por 10 minutos. Após a suspensão foi concentrada sob pressão reduzida até o volume de 20 mL. As nanocápsulas de licopeno obtiveram concentração ótima de 85 μ g/mL com diâmetro de $193 \pm 4,7$ nm.

3.2.3 Elaboração dos filmes

Os filmes foram desenvolvidos de acordo com o método de *casting* através da gelatinização do amido de mandioca. A solução filmogênica foi preparada com 4% de amido de mandioca em água destilada (4 g/100 g solução), e gelatinizada a 80°C por 20 minutos com agitação mecânica constante em um banho de água quente, o glicerol foi adicionado na concentração de 0,025 g/ g amido. Licopeno livre (L) e nanocápsulas de licopeno (N) foram adicionados na concentração de 5% na solução filmogênica a 35°C. Filme de amido (C) de mandioca sem adição de licopeno livre ou nanoencapsulado e filme de polietileno de baixa densidade (PEBD) foram utilizados como filmes controles.

A solução filmogênica foi distribuída em placas de Petri de poliestireno (0,39 g/ cm²) e submetida à secagem por circulação de ar (DeLeo B5AFD) a 35°C por 20 horas (Figura 1). Depois da secagem, os filmes foram armazenados por 48 h em umidade relativa controlada (58%) e a temperatura ambiente (25°C).

Figura 1– Secagem das placas contendo a solução filmogênica

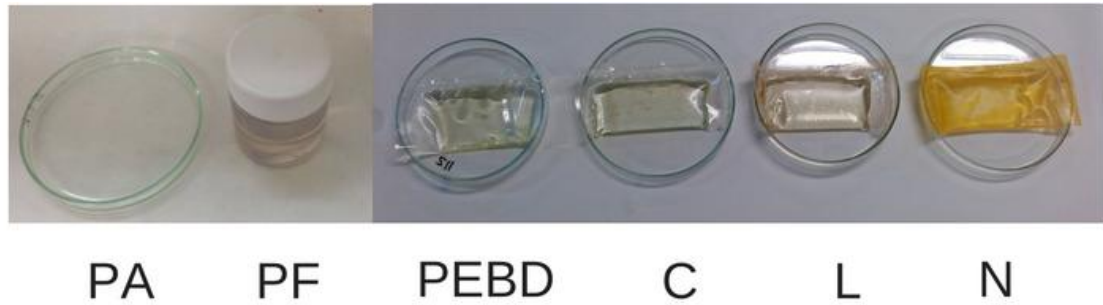


Fonte: A autora

3.2.4 Embalagem e armazenamento do óleo de girassol

Os filmes foram cortados em retângulos (110 mm x 60 mm), dobrados ao meio e selados (Fastvac, F 200 Flash, Brasil) nas extremidades laterais formando bolsas; 15 mL de óleo de girassol foi transferido para a embalagem e o filme foi selado na extremidade superior. As amostras de óleo de girassol foram embaladas em filmes de amido contendo 5% de extrato de licopeno (L), filmes de amido com 5% de nanocápsulas de licopeno (N). Como controles, óleo de girassol foi acondicionado em filme de amido de mandioca sem adição de compostos (C), embalagem comercial de polietileno de baixa densidade (PEBD), pote de plástico fechado (PF) e placa de Petri aberta (PA) (Figura 2). Todas as amostras foram armazenadas em uma câmara (Tecnal, TE-402, Brasil) sob incidência de luz com intensidade de 900-1000 lux (Luxometer VA Instrument, MS6610, China), a 30°C e umidade relativa de 70% (Figura 3).

Figura 2 – Embalagens utilizadas para o armazenamento de óleo de girassol



Fonte: A autora

Figura 3- Condições de armazenamento das embalagens com óleo de girassol



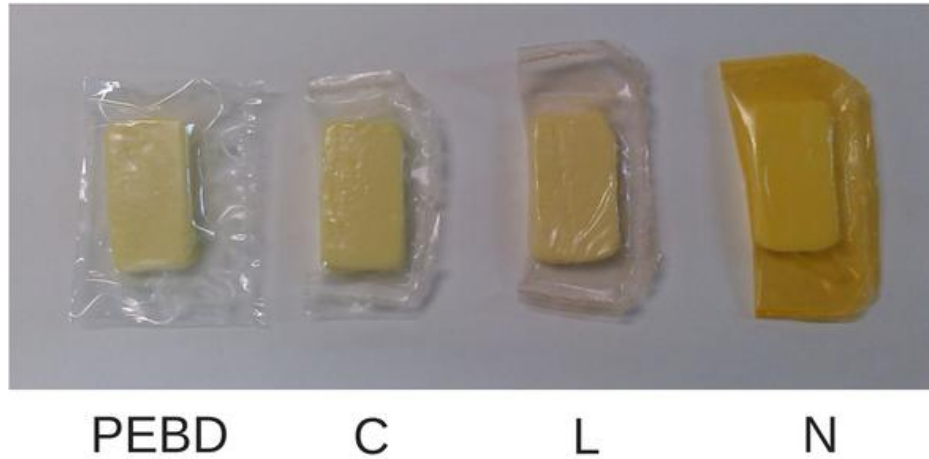
Fonte: A autora

3.2.5 Embalagem e armazenamento da manteiga

Os filmes foram cortados em retângulos (110 mm x 60 mm), dobrados ao meio e selados (Fastvac, F 200 Flash, Brasil) nas extremidades laterais formando bolsas; 20 g de manteiga foi transferida para a embalagem e o filme foi selado na extremidade superior. As manteigas foram embaladas em filmes de amido contendo 5% de extrato de licopeno (L), filmes de amido com 5% de nanocápsulas de licopeno (N). Como controles, a manteiga foi acondicionada em filme de amido de mandioca sem adição de compostos (C) e embalagem comercial de polietileno de baixa densidade (PEBD) (Figura 4). Todas as amostras foram armazenadas em uma câmara (Tecnal, TE-402, Brasil) sob incidência de luz com intensidade de 900-1000

lux (Luxometer VA Instrument, MS6610, China), a 15°C e umidade relativa de 70% (Figura 5).

Figura 4 – Embalagens utilizadas para o armazenamento de manteiga



Fonte: A autora

Figura 5 – Condições de armazenamento das embalagens de óleo de girassol



Fonte: A autora

3.2.6 Extração do óleo da manteiga

A manteiga foi retirada da embalagem e transferida para um béquer de 50 mL. Em seguida foi colocada em banho maria a 40°C por 8 minutos. Após, com o

auxílio de uma pipeta pasteur foi retirado o óleo para análise.

3.2.7 Estabilidade oxidativa do óleo de girassol e da manteiga

A estabilidade oxidativa do óleo de girassol e da manteiga embalados nos diferentes filmes foi analisada através da determinação do índice de peróxidos (IP), dienos e trienos conjugados (American Oil Chemists, 1998). As amostras foram escolhidas de forma aleatória, descartando-se as embalagens após a análise. As amostras de óleo de girassol foram coletadas depois de 3, 6, 9, 12, 19 e 30 dias de armazenamento; as amostras de manteiga nos tempos 0, 1, 2, 3 e 4 horas de armazenamento.

3.2.7.1 Determinação do índice de peróxidos (IP)

Foram pesados 5 g de óleo em um frasco erlenmeyer de 250 mL. Em seguida, foram adicionados 30 mL da solução de ácido acético/clorofórmio (3:2, v/v) e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionou-se 0,5 mL da solução saturada de iodeto de potássio deixando em repouso ao abrigo da luz por 1 min. Acrescentou-se 30 mL de água e 0,5 mL de solução de amido 1%, titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1N até o desaparecimento da coloração azul e a predominância da cor branca.

O índice de peróxidos foi expresso em termos miliequivalente de peróxidos que oxidam o iodeto de potássio por 1 kg de óleo (mEq.kg^{-1}). Os índices de peróxidos foram obtidos a partir da fórmula 1.

$$\text{Índice de Peróxidos } \left(\frac{\text{mEq}}{\text{kg}} \right) = (V - B).C.f. \frac{1000}{m} \quad (1)$$

Onde:

V= volume em mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação da amostra;

B= volume em mL de solução de tiosulfato de sódio 0,1 N gasto na titulação do

branco;

C= concentração da solução de tiosulfato de sódio;

f= fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;

m= massa da amostra, em gramas.

3.2.7.2 Determinação dienos e trienos conjugados

Foi pesado 0,025 g de óleo em um frasco ernlenmeyer de 50 mL. Em seguida foi adicionado 1,5 mL de isoctano, agitou-se até a diluição da amostra, transferiu-se a solução para um balão volumétrico de 25 mL e completou-se volume com o solvente. Após foi realizado a leitura no espectrofotômetro nos comprimentos de ondas 232 nm (dienes conjugados) e 268 nm (trienes conjugado), usou-se o solvente puro como branco. Nas amostras em que a leitura da absorbância apresentou valores fora da faixa de 0,200 a 0,800, diluiu-se a amostra com uma maior quantidade de isoctano. A absorbância obtida foi calculada de acordo com a fórmula 2.

$$E = \frac{A}{c \cdot d} \quad (2)$$

Onde:

E= Extinção específica ou absortividade

A= absorbância registrada no comprimento de onda utilizado

c= concentração (g/100mL) da solução da amostra

d= largura da cubeta utilizada (cm)

3.2.8 Análise Estatística

Os dados gerados foram tratados pela ANOVA e Teste de Tuckey para

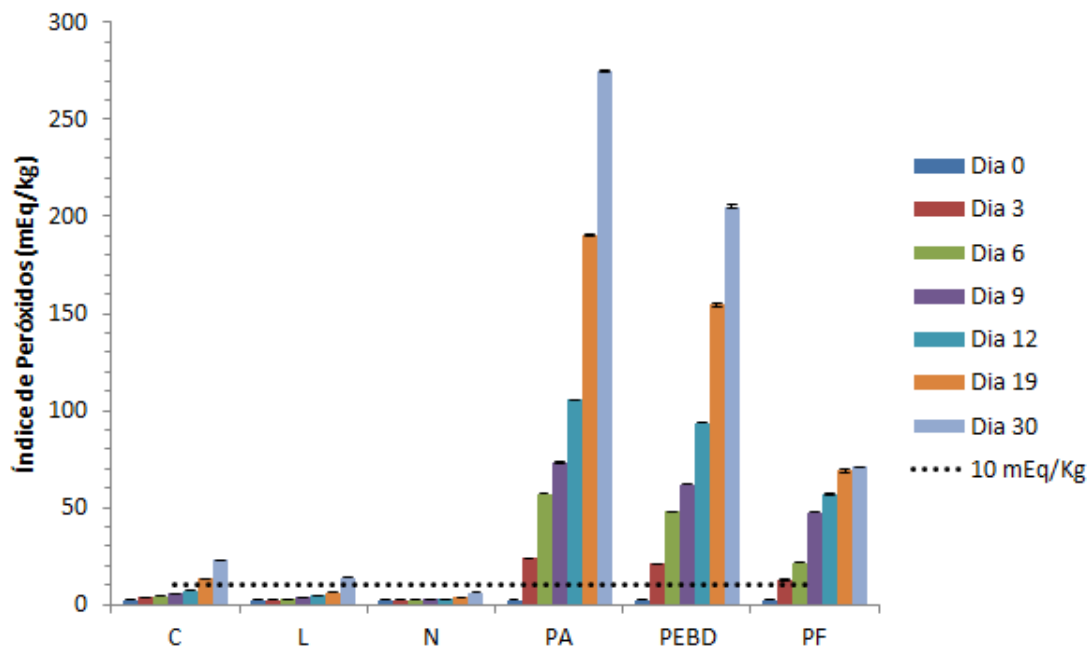
identificar se as alterações nos parâmetros avaliados foram significativas ao nível de 95% de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estabilidade oxidativa do óleo de girassol

Oxidação é a principal alteração responsável pela deterioração da qualidade dos alimentos gordurosos e ocasiona o desenvolvimento de sabores, odores e consistência indesejáveis. O efeito das embalagens sobre o índice de peróxidos do óleo de girassol mantido em condições de oxidação acelerada pode ser verificado na figura 6 abaixo.

Figura 6 - Índice de peróxidos (IP) do óleo de girassol armazenado a 30°C por 30 dias.



O óleo de girassol armazenado no filme C, a partir do 12º dia de armazenamento apresentou índice de peróxidos acima do índice máximo determinado pelo *Codex Alimentarius* que indica um valor de 10 mEq.kg⁻¹ para óleo vegetal. Os óleos em embalagens PA, PEBD e PF excederam o limite estabelecido a partir do primeiro dia de análise, fato que está relacionado ao maior contato com o oxigênio e a menor barreira à incidência de luz das embalagens.

Quando embalado no filme L, o óleo de girassol permaneceu dentro do índice máximo estipulado até o 19º dia de análise, porém quando embalado em N, manteve-se dentro dos padrões durante todo o período de estudo. Esse resultado pode estar associado a baixa transmissão de luz UV e luz visível, e a opacidade do filme, característica adquirida em filmes biodegradáveis com a adição de compostos antioxidantes (NORONHA et al., 2014), como também ao reconhecido efeito antioxidante do licopeno devido a sua estrutura química.

Ao final do armazenamento todas as embalagens apresentaram diferença significativa entre si ($p < 0,5$). Óleos acondicionados em PA, PEBD e PF, apresentaram maiores índices de oxidação, sendo em PA e PEBD em média 10 vezes maior que no filme C. Os filmes biodegradáveis com adição de licopeno, L ou N, indicaram melhor barreira frente a oxidação em relação aos outros tipos de embalagens avaliadas ($p < 0,5$), sendo o filme N a embalagem que apresentou melhor resultado, mantendo-se com índice de peróxidos dentro do permitido durante todo o armazenamento.

A estabilidade do óleo de girassol também foi analisada pela determinação de dienos conjugados (DC) e trienos conjugados (TC), que possuem absorvidade em comprimentos de onda de 232 nm e 268 nm devido à formação de compostos primários e secundários de oxidação, respectivamente. Os índices DC e TC são mostrados na figura 7 e 8, respectivamente.

Figura 7- Índice de dienos conjugados (DC) do óleo de girassol armazenado a 30°C.

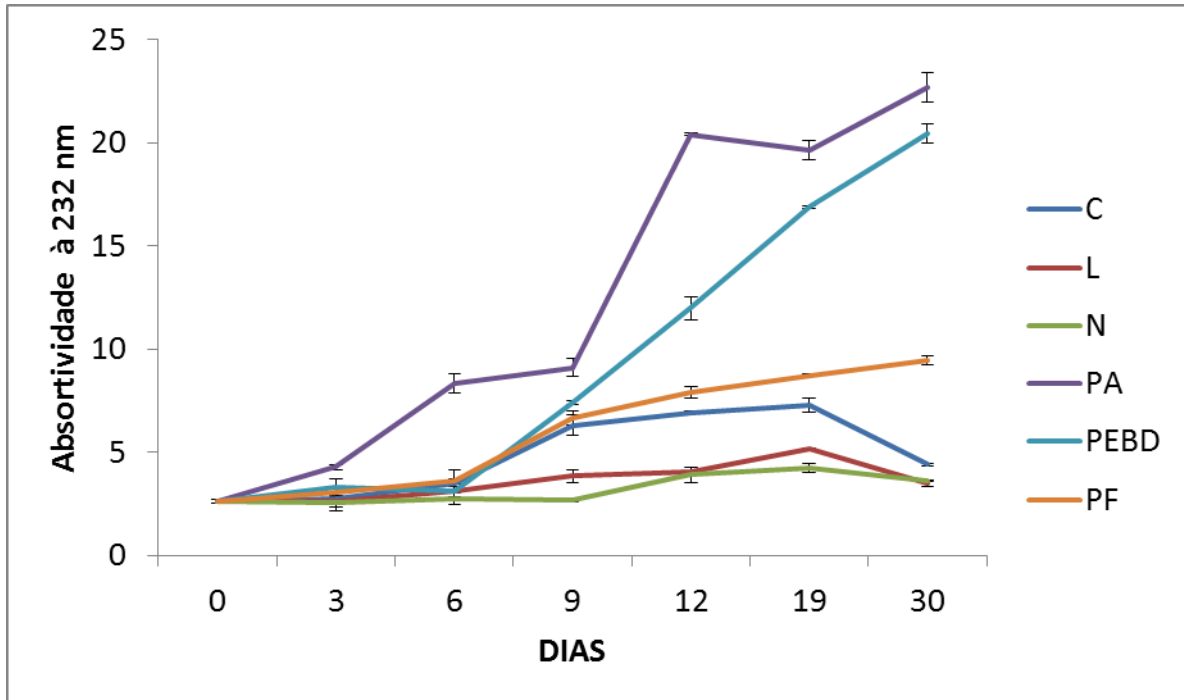
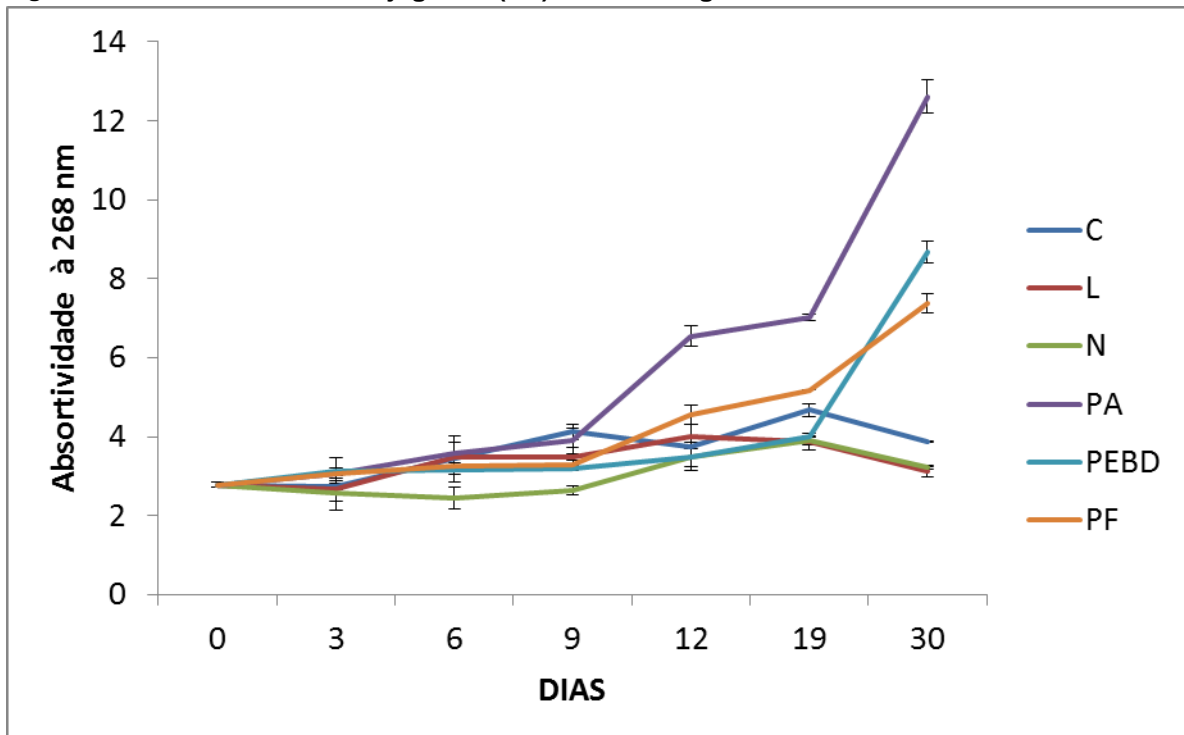


Figura 8 - Índice de trienos conjugados (TC) do óleo de girassol armazenado a 30°C.



De acordo com as figuras 7 e 8, ocorreu um aumento nos DC e TC durante o período de armazenamento. Os índices de DC e TC apresentaram comportamento similar ao índice de peróxidos, onde o óleo de girassol embalado em C apresentou menores índices que os acondicionados em PA, PEBD e PF.

Os filmes com adição de licopeno apresentaram os menores valores de DC e TC, entretanto, diferentemente do comportamento do IP, os valores de DC e TC não apresentaram diferença significativa para os filmes com adição de extrato e com adição de nanocápsulas.

Resultados semelhantes foram encontrados para óleo de palma armazenado em filmes de amido de mandioca com diferentes concentrações de extratos de erva mate e polpa de manga, filme sem adição de extrato (C), placa de Petri aberta (PA) e PEBD, pelo período de 90 dias a 30°C. Ao final do período de armazenamento o óleo de palma em PA apresentou o maior IP (15,09 mEq.kg⁻¹), seguido do PEBD (13,53 mEq.kg⁻¹), C (12,48 mEq.kg⁻¹) e por último os filmes com adição de extrato (8,70 mEq.kg⁻¹) (REIS et al. 2014).

Iahnke et al. (2015) ao avaliarem a estabilidade de óleo de girassol embalado em filmes de resíduo de gelatina (CG) com adição de resíduos de cenoura minimamente processada (CMP), submetido às condições de oxidação acelerada durante 28 dias à 40°C com exposição à luz fluorescente, encontraram resultados similares aos do presente estudo. Óleo em filme com adição de 26 g de GC/100 g de água e 8,5 de CMP/ 100g de água apresentou índice de peróxidos de 5,32 ± 0,22 mEq.kg⁻¹ ao final do armazenamento, e em filme com adição de 40 g de GC/100 g de água apresentou IP de 9,96 ± 0,6 de mEq.kg⁻¹, valores menores aos do óleo armazenado em pote plástico fechado (274,91 ± 22,19 mEq.kg⁻¹) e placa de Petri aberta (272,00 ± 5,11 mEq.kg⁻¹).

Pagno et al. (2016) ao avaliarem o IP de óleo de girassol acondicionado em filmes de fécula de mandioca com adição de nanocápsulas de bixina nas concentrações de 2%, 5%, 8% e 10%, verificaram que quando submetidos às condições de oxidação acelerada, 75% de umidade, temperatura de 35°C ± 2°C com incidência de luz fluorescente, os filmes apresentaram IP de 8,6 ± 0,1 mEq.kg⁻¹, 6,2 ± 0,1 mEq.kg⁻¹, 6,0 ± 0,2 mEq.kg⁻¹ e 12,6 ± 0,5 mEq.kg⁻¹, respectivamente. Os óleos armazenados em embalagens controles (filme sem adição de compostos, Placa de Petri aberta e pote plástico fechado) apresentaram IP de 20,0 ± 0,7 mEq.kg⁻¹ quando embalado em filme sem adição de compostos, 93,6 ± 3,2 mEq.kg⁻¹ em placa Petri aberta e 48,7 ± 3,2 mEq.kg⁻¹ em pote plástico fechado.

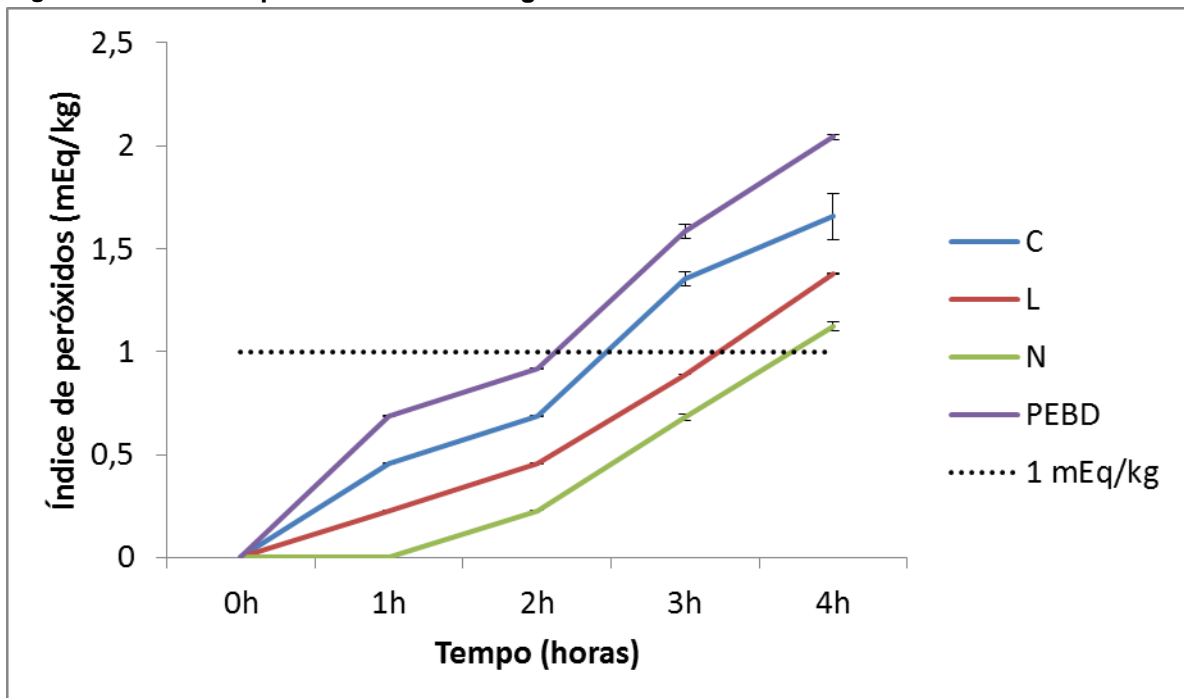
Resultados similares foram encontrados por Souza et al. (2011) ao investigar a estabilidade do óleo de palma acondicionado em filme de amido de mandioca com

adição de polpas de manga e acerola, quando armazenado por 45 dias à temperatura de 30°C. Filmes incorporados com polpas apresentaram ao final do estudo IP de aproximadamente 36,12% menor que os controles (filme sem adição de polpas, PEBD e placa de Petri aberta). O mesmo comportamento foi verificado para os valores de dienos conjugados, que apresentaram em média valor de 7,44 g / 100 mL para filmes com adição de polpas, 25,54 g / 100mL em filme sem acréscimo de polpa, 47,15 g / 100mL em PEBD e 108,31 g / 100mL em placa de Petri aberta.

4.2 Estabilidade oxidativa da manteiga

Como esperado, a manteiga armazenada em diferentes formulações de filmes apresentou diferentes acréscimos no índice de peróxidos como ilustrado na figura 9.

Figura 9 – Índice de peróxidos da manteiga armazenada a 15°C com incidência de luz.



As manteigas armazenadas em PEBD e C, a partir das 2 horas de armazenamento apresentaram índice de peróxidos acima do índice máximo de 1 mEq.kg⁻¹, determinado pela Portaria n.º 146/96, a qual regulamenta a identidade e qualidade dos produtos lácteos.

Quando embaladas em L e N, as manteigas permaneceram dentro do índice máximo estipulado até às 3h de análise. Como relatado anteriormente, esse resultado pode estar relacionado à maior estabilidade e barreira a transmissão de luz UV e visível que a adição de compostos antioxidantes confere aos filmes (NORONHA et al, 2014).

A manteiga embalada em PEBD apresentou IP aproximadamente 2 vezes maior que a embalagem N ao final do experimento. Os filmes com adição de licopeno apresentaram menores valores de IP ($p < 0,5$) quando comparado aos dois controles o que indica a efetividade da adição do composto como antioxidante.

Entre os filmes com adição de licopeno, a manteiga armazenada em N apresentou melhor resultado, sendo indicada a melhor barreira frente a oxidação em relação aos outros tipos de embalagens avaliadas ($p < 0,5$).

A estabilidade da manteiga também foi analisada pela determinação de dienos conjugados (DC) e trienos conjugados (TC). Os índices DC e TC para a manteiga durante o armazenamento são mostrados na figura 10 e 11, respectivamente.

Figura 10 - Índice de dienos conjugados (DC) da manteiga armazenada a 15°C com incidência de luz.

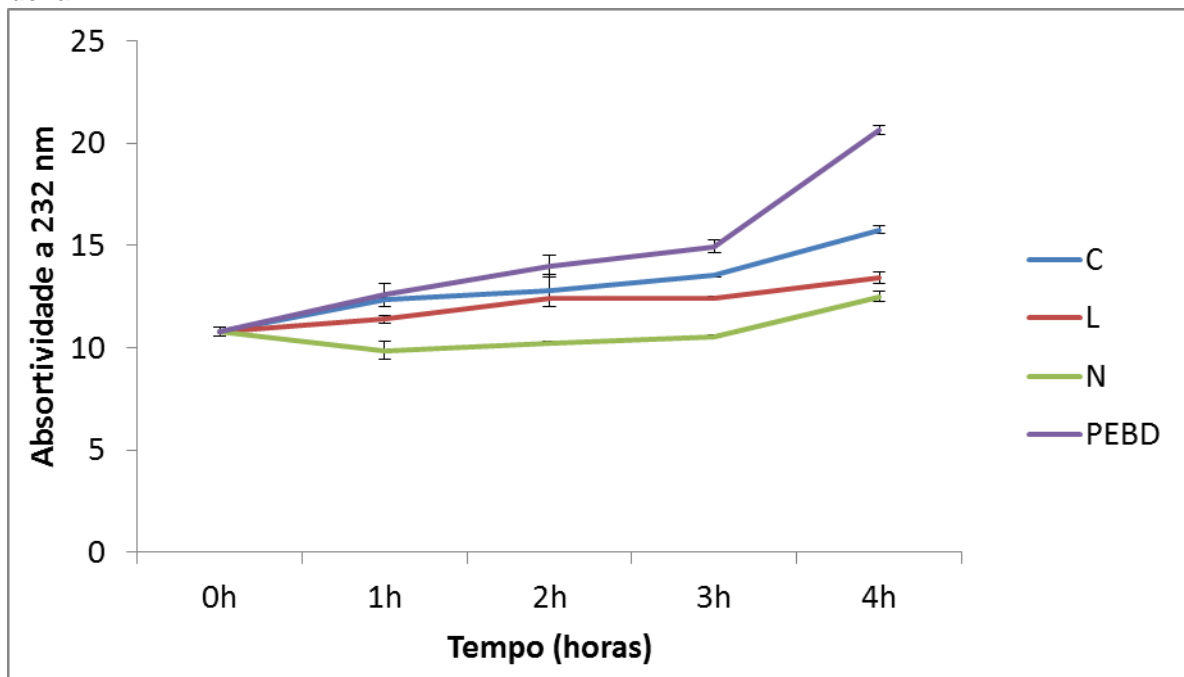
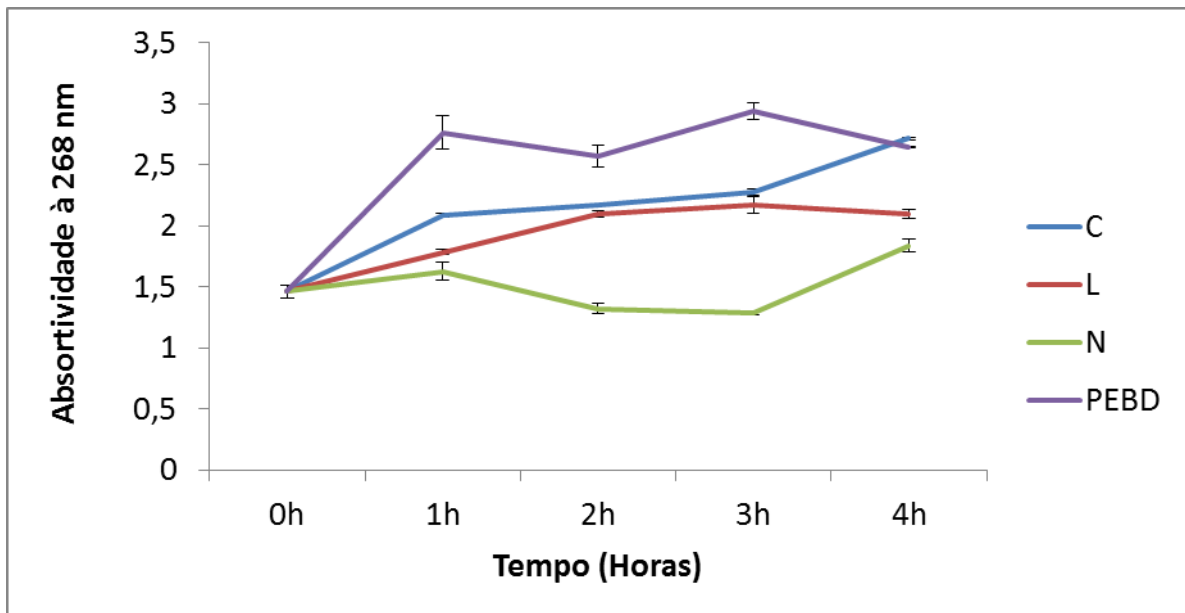


Figura 11 - Índice de trienos conjugados (TC) da manteiga armazenada a 15°C com incidência de luz.



Como o esperado, os índices de DC e TC apresentaram comportamento similar ao índice de peróxidos encontrados para a manteiga, onde a manteiga armazenada em PEBD apresentou o maior índice de DC ao final do armazenamento.

A manteiga embalada em C, apresentou valores de DC menores que os embalados em PEBD, no entanto os valores de TC não apresentaram diferença significativa ao final do estudo.

Os filmes com adição de licopeno apresentaram os menores valores de DC e TC, mas não apresentaram diferença significativa nos valores de DC, entretanto, na análise de TC, o filme com adição de nanocápsulas de licopeno apresentou o menor valor.

Resultados similares foram encontrados para manteiga embalada em filmes biodegradáveis de amido de mandioca incorporado com diferentes concentrações de corante extraído do óleo de palma e extrato de chá verde, armazenada durante 45 dias em temperatura de 30°C e sem incidência de luz. A manteiga embalada em PEBD apresentou maior acréscimo no índice de peróxidos (583,73%), seguido da manteiga armazenada em filmes sem adição dos compostos (559,21%). As manteigas embaladas em filmes de amido com adição de aditivos apresentaram menores valores de IP. O filme com as concentrações de 0,05% de corante e 2,5% de extrato de chá verde apresentou o menor incremento, 231,57% ($p < 0,5$).

(PERAZZO et al., 2014).

Gonçalves e Baggio (2012) ao analisarem manteigas comerciais acondicionadas em diferentes embalagens, verificaram que manteiga embalada em plástico transparente, sem barreira à luz, apresentou maior índice de peróxidos ($1,80 \pm 0,36 \text{ mEq.kg}^{-1}$) comparado a manteigas acondicionadas em embalagens metalizadas que fornecem uma barreira a luz ($0,35 \pm 0,24 \text{ mEq.kg}^{-1}$).

Brandão et al. (2015) ao analisarem a estabilidade oxidativa de manteigas em três diferentes formulações (manteiga padrão (P), manteiga adicionada de 0,005% de óleo essencial (O) e manteiga padrão embalada em filme biodegradável de amido de mandioca adicionado de 1% de óleo essencial de orégano (E)), armazenadas a 5°C durante 60 dias, constataram através do método TBARs, que ao final do estudo as três diferentes formulações mantiveram-se dentro dos padrões determinado pela legislação, 0,079 μM , 0,027 μM e 0,279, respectivamente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O desenvolvimento de filmes biodegradáveis obtidos de fontes renováveis como o amido de mandioca, pode ser uma alternativa para o uso de embalagens não biodegradáveis. A adição de extrato de licopeno e licopeno nanoencapsulado nesses filmes pode ser uma alternativa ao uso de antioxidantes sintéticos. Tanto o óleo de girassol quanto a manteiga embalados em filmes com adição do licopeno demonstraram maior estabilidade à oxidação lipídica, no entanto, apresentaram melhores resultados frente à oxidação quando armazenados em filmes com adição de nanocápsulas de licopeno, fato que pode estar relacionado às características que a adição de nanocápsulas causa no filme, principalmente o aumento à barreira à luz UV e visível, condição em que os produtos foram submetidos. Portanto, os filmes biodegradáveis com adição de nanocápsulas de licopeno, apresentam grande importância como uso de embalagem, devido à oxidação ser a principal fonte de deterioração de alimentos com alto teor de gordura.

REFERÊNCIAS

- AMERICAN OIL CHEMISTS, S. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. Champaign, Ill.: The Society, 1998.
- ARBOS, K. A.; FREITAS, R. J. S.; STERTZ, S. C.; DORNAS, M. F.; Atividade antioxidante e teor de fenólicos totais em hortaliças orgânicas e convencionais. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 30, n. 2, p. 501–506, 2010.
- BITENCOURT, C. M.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A. Food Hydrocolloids Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract : Antioxidant activity and physical properties of films. **Food hydrocolloids**, v. 40, p. 145–152, 2014.
- BRANDÃO, Y. B.; RODRIGUES, L. M.; CESTARI, L. A.; YAMASHITA, F.; MADRONA, G. S. Avaliação Físico-química e Sensorial de Manteiga Adicionada de Óleo Essencial de Orégano e em Embalagem Ativa Biodegradável. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 17, n. 2, p. 307–320, 2015.
- BRASIL. Ministério da Agricultura e do Abastecimento. Portaria nº 146/96, de 07/03/96. **Regulamento Técnico de Identidade e Qualidade de Manteiga**. Brasília: Ministério da Agricultura e do Abastecimento, 1996
- CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade do óleo. **Revista de Nutrição**, v. 24, n. 1, p. 173–187, 2011.
- CHEN, J.; SHI, J.; XUE, S. J.; MA, Y. Comparison of lycopene stability in water- and oil-based food model systems under thermal- and light-irradiation treatments. **LWT - Food Science and Technology**, v. 42, n. 3, p. 740–747, 2009.
- DANTAS, E. A.; COSTA, S. S.; CRUZ, L. S.; Caracterização e avaliação das propriedades antioxidantes de filmes biodegradáveis incorporados com polpas de frutas tropicais. **Ciência Rural**, v. 45, n. 1, p. 142–148, 2015.
- DOMÉNECH-ASENSI, G.; GARCÍA-ALONSO, F. J.; MARTÍNEZ, E.; Effect of the addition of tomato paste on the nutritional and sensory properties of mortadella. **Meat Science**, v. 93, n. 2, p. 213–219, 2013.
- DOS SANTOS, P. P.; PAESE, K.; GUTERRES, S. S.; POHLMANN, A. R.; JABLONSKI, A.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. O. Development of lycopene-loaded lipid-core nanocapsules : physicochemical characterization and stability study. **Journal Nanopart Res**, v. 17, n. 107, 2015.
- DOS SANTOS, P. P.; PAESE, K.; GUTERRES, S. S.; POHLMANN, A. R.; COSTA, T. H.; JABLONSKI, A.; FLÔRES, S. H.; RIOS, A. O. Stability study of lycopene-loaded lipid-core nanocapsules under temperature and photosensitization. **LWT - Food Science and Technology**, v. 71, p. 190–195, 2016.

EZHILARASI, P.N.; KARTHIK, P.; CHHANWAL, N.; ANANDHARAMAKRISHNAN C. Nanoencapsulation Techniques for Food Bioactive Components: A Review. **Food Bioprocess Technol**, v.6, p. 628-647, 2013.

GONÇALVES, M. F. D.; BAGGIO, S. R. Evaluation of quality of butter from different provenance. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 32, n. 3, p. 629–635, 2012.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, jan. 1992.

GOUIN, S. Micro- encapsulation : industrial appraisal of existing technologies and trends. **Trends in Food Science & Technology**, v. 15, p. 330–347, 2004.

HA, T. V. A.; KIM, S.; CHOI, Y.; KWAK, H. S.; LEE, S. J.; WEN, J.; OEY, I.; KO, S. Antioxidant activity and bioaccessibility of size-different nanoemulsions for lycopene-enriched tomato extract. **Food Chemistry**, v. 178, p. 115–121, 2015.

HAMERSKI, L.; REZENDE, M., J., C.; SILVA, B., V. Usando as Cores da Natureza para Atender aos Desejos do Consumidor: Substâncias Naturais como Corantes na Indústria Alimentícia. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 3, p. 394-420, 2013.

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

IAHNKE, A. O. E S.; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. DE O.; FLÔRES, S. H. Residues of minimally processed carrot and gelatin capsules : Potential materials for packaging films. **Industrial Crops & Products**, v. 76, p. 1071–1078, 2015.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R.; ANGELO, P. M.; ANDREO, D. COMPOSIÇÃO CENTESIMAL E ATIVIDADE ANTIOXIDANTE DO EXTRATO DE SEMENTES DE MARACUJÁ (*Passiflora edulis*) EM ÓLEO DE SOJA. **Pesq. Agropec. Trop.**, v. 39, n. 4, p. 380–385, 2009.

JORGE, N.; MALACRIDA, C. R. Extratos De Sementes De Mamão (*C Arica Papaya L.*) Como Fonte De Antioxidantes Naturais *. **Alim. Nutri.**, p. 337–340, 2008.

LÓPEZ-RUBIO, A.; LAGARON, J. M. Improvement of UV stability and mechanical properties of biopolyesters through the addition of b -carotene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, n. 11, p. 2162–2168, 2010.

MACHADO, B. A. S.; NUNES, I. L.; PEREIRA, F. V.; DRUZIAN, J. I. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, nov. 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização** *Semina: Ciências Agrárias*, 30 abr. 2010.

MALLIA, S. PICCINALI, P.; REHBERGER, B. Determination of storage stability of butter enriched with unsaturated fatty acids/conjugated linoleic acids (UFA/CLA) using instrumental and sensory methods. **International Dairy Journal**, v. 18, n. 10–

11, p. 983–993, 2008.

MANIGLIA, B. C.; DOMINGOS, J. R.; PAULA, R. L. DE. LWT - Food Science and Technology Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, 2014.

MATTA JR, M. D. DA; SARMENTO, S. B. S.; SARANTÓPOULOS, C. I. G. L.; ZOCCHI, S. S. Propriedades de Barreira e Solubilidade de Filmes de Amido de Ervilha Associado com Goma Xantana e Glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67–72, 2011.

MELO, E. DE A.; MACIEL, M. I. S.; LIMA, V. L. A. G. DE; NASCIMENTO, R. J. DO N. Capacidade antioxidante de frutas. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 44, n. 2, p. 193–201, 2008.

MERCADANTE, A. Z.; CAPITANI, C. D.; DECKER, E. A.; CASTRO, I. A. Effect of natural pigments on the oxidative stability of sausages stored under refrigeration. **Meat Science**, v. 84, n. 4, p. 718–726, 2010.

MONTESANO, D.; COSSIGNANI, L.; D'ARCO, G.; SIMONETTI, M. S.; DAMIANI, P. Pure Lycopene from Tomato Preserves Extra Virgin Olive Oil from Natural Oxidative Events During Storage. **JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 83, n. 11, 2006.

NORONHA, C. M.; CARVALHO, S. M. DE; LINO, R. C.; BARRETO, P. L. M. Characterization of antioxidant methylcellulose film incorporated with a-tocopherol nanocapsules. **Food Chemistry**, v. 159, p. 529–535, 2014.

OLIVEIRA, D. DA S; AQUINO, P. P.; RIBEIRO, S. M. R.; PROENÇA, R. P. DA C.; PINHEIRO-SANT'ANA, H. M. Vitamina c, carotenoides, fenólicos totais e atividade antioxidante de goiaba, manga e mamão procedentes da Ceasa do Estado de Minas Gerais. **Acta Scientiarum - Health Sciences**, v. 33, n. 1, p. 89–98, 2011.

OZTURK, S.; CAKMAKCI, S. The effect of antioxidants on butter in relation to storage temperature and duration. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 108, n. 11, p. 951–959, 2006.

PAGNO, C. H.; FARIAS, Y. B. DE; COSTA, T. M. H.; RIOS, A. DE O.; FLÔRES, S. H. Synthesis of biodegradable films with antioxidant properties based on cassava starch containing bixin nanocapsules. **J food Sci Technol**, 2016.

PANG, Y.; JONES, G., A.; PRANTIL, M., A.; FLEMING, G., R. Unusual Relaxation Pathway from the Two-Photon Excited First Singlet State of Carotenoids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 7, p. 2264-2273, 2010.

PERAZZO, K. K. N. C. L.; CONCEIÇÃO, A. C. DE V.; SANTOS, J. C. P. DOS. Properties and Antioxidant Action of Actives Cassava Starch Films Incorporated with Green Tea and Palm Oil Extracts. **PLOS ONE**, v. 9, n. 9, p. 1–13, 2014.

QUIRÓS, A. R.-B. DE; COSTA, H. S. Analysis of carotenoids in vegetable and plasma samples: A review. **Journal of Food Composition and Analysis**, v. 19, n. 2–3, p. 97–111, 2006.

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

REIS, L. C. B.; SOUZA, C. O. DE; SILVA, J. B. A. DA. Food and Bioproducts Processing Active biocomposites of cassava starch : The effect of yerba mate extract and mango pulp as antioxidant additives on the properties and the stability of a packaged product. **Food and Bioproducts Processing**, v. 94, n. April, p. 382–391, 2014.

RIZK, E. M.; EL-KADY, A. T.; EL-BIALY, A. R. Characterization of carotenoids (lycopene) extracted from tomato peels and its uses as natural colorants and antioxidants of ice cream. **Annals of Agricultural Sciences**, v. 59, n. 1, p. 53–61, 2014.

ROCHA, N. C. DA; ALMEIDA, F. D. L. Efeitos da temperatura e da luminosidade nas características físico-químicas dos óleos de soja e de girassol durante o armazenamento. **Nutrivisa – Revista de Nutrição e Vigilância em Saúde**, v. 1, n.1, 2006.

SANTANA, M. C. C. B.; MACHADO, B. A. S.; SILVA, T. N.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. Incorporação de urucum como aditivo antioxidante em embalagens biodegradáveis a base de quitosana. **Ciência Rural**, v. 43, n. 3, p. 544–550, 2013.

SHI, J. Lycopene in Tomatoes : Chemical and Physical Properties Affected by Food Processing Lycopene in Tomatoes : Chemical and Physical Properties Affected by Food Processing. **Critical Reviews in Biotechnology**, 2000.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, dez. 2008.

SIRIPATRAWAN, U.; HARTE, B. R. Food Hydrocolloids Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. **Food hydrocolloids**, v. 24, n. 8, p. 770–775, 2010.

SOULTI, K.; ROUSSIS, I. G. Inhibition of butter oxidation by some phenolics. **European Journal of Lipid Science and Technology**, v. 109, n. 7, p. 706–709, 2007.

SOUZA, C. O.; SILVA, L. C.; SILVA, J. R.; LÓPEZ, J.A.; VEIGA-SANTOS, P.; DRUZIAN, J.I. Mango and Acerola Pulp as Antioxidant Additives in Cassava Starch Bio-based Film. **Journal Agriculture Food Chemistry**, v.59 p. 2248–2254, 2011.

SOUZA, R. C. R.; ANDRADE, C. T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 10, n. 1, p. 24–30, mar. 2000.

TAN, C. P.; NAKAJIMA, M. b-Carotene nanodispersions: preparation, characterization and stability evaluation. **Food Chemistry**, v. 92, p. 661–671, 2005.

VARONA, S.; BRAEUER, A.; LEIPERTZ, A.; MARTÍN, Á.; COCERO, M. J. Lycopene solubility in mixtures of carbon dioxide and ethyl acetate. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 75, p. 6–10, 2013.

YIN, L.; CHU, B.; KOBAYASHI, I.; NAKAJIMA, M. Performance of selected

emulsifiers and their combinations in the preparation of β -carotene nanodispersions. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 6, p. 1617–1622, 2009..

YUAN, Y.; GAO, Y.; ZHAO, J.; MAO, L. Characterization and stability evaluation of β -carotene nanoemulsions prepared by pressure homogenization under various emulsifying conditions. **Food Research International**, v. 41, p. 61–68, 2008.