

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL - UFRGS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,**  
**METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M**  
**NÍVEL MESTRADO**

**VANESSA MACHADO BABINSKI RAMOS**

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA DE PEBD COM ANTIOXIDANTES**  
**DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL VITIVINÍCOLA**

**Porto Alegre**

**2022**

VANESSA MACHADO BABINSKI RAMOS

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA DE PEBD COM ANTIOXIDANTES  
DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL VITIVINÍCOLA**

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia. Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientadora: Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

Coorientador: Prof. Dr. Eliseu Rodrigues

Porto Alegre

2022

Ramos, Vanessa  
Desenvolvimento de embalagem ativa de PEBD com  
antioxidantes do resíduo agroindustrial vitivinícola /  
Vanessa Ramos. -- 2022.  
110 f.  
Orientadora: Ruth Marlene Campomanes Santana.

Coorientador: Eliseu Rodrigues.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Escola de Engenharia, Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de  
Materiais, Porto Alegre, BR-RS, 2022.

1. Embalagem ativa. 2. Antioxidante natural. 3.  
Resíduo agroindustrial. 4. Polietileno. I. Marlene  
Campomanes Santana, Ruth, orient. II. Rodrigues,  
Eliseu, coorient. III. Título.

VANESSA MACHADO BABINSKI RAMOS

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA DE PEBD COM ANTIOXIDANTES  
DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL VITIVINÍCOLA**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M da Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

Aprovado em 3 de Outubro de 2022.

---

Orientadora Profa. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana

---

Coorientador Prof. Dr. Eliseu Rodrigues

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Dra. Carmen Iara Walter Calcagno – IFSul

---

Prof. Dra. Simone Hickmann Flôres – UFRGS - ICTA

---

Prof. Dra. Amanda Dantas de Oliveira – PPGCEM/UFPeI

---

Prof. Dra. Rosane Angélica Ligabue – PUCRS

À minha família, pelo amor, incentivo e dedicação incondicional. Aos mestres que me ensinaram tudo que hoje posso transmitir neste trabalho, e que me incentivaram a questionar e propor novas possibilidades.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente à Deus, pela vida e a oportunidade de buscar novos conhecimentos e desafios. A minha orientadora, prof. Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana por todo o apoio, sabedoria, incentivo, aprendizados e confiança que me foi depositada durante estes anos de mestrado. Ao meu coorientador prof. Dr. Eliseu Rodrigues, pelo conhecimento transmitido e por ter confiado a mim o desenvolvimento deste trabalho no ICTA (Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos – UFRGS).

As alunas de Doutorado do ICTA-UFRGS, Caroline Carbonni e Luana P. Mallmann, por terem me capacitado nas técnicas de caracterização de compostos fenólicos e me acompanhado durante as etapas iniciais, além da amizade que construímos. Aos colegas do laboratório LAPOL, João Brandão e Ludmila Araújo pelo apoio nas extrusões e técnicas de caracterização aplicadas neste estudo.

À minha família, por todo o esforço que dedicaram a minha educação, pelo incentivo e inspiração diária. Ao meu noivo, por toda a ajuda, compreensão, motivação e tranquilidade que me transmitiu neste período. A vocês, meu mais sincero amor e gratidão.

Meu agradecimento também a UFRGS e seu corpo docente, que me oportunizaram grandes conhecimentos técnicos ao longo desta trajetória. E por fim, minha gratidão a todos que contribuíram de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

José de Alencar

## RESUMO

As novas tecnologias na área de embalagens têm como objetivo sua interação com o produto alimentício, no sentido de modificar ou manter parâmetros de qualidade do produto. Entre as inovações na área encontram-se as embalagens ativas antioxidantes, que consistem na incorporação de componentes bioativos na embalagem que liberam substâncias para o alimento embalado prolongando a sua vida útil. O uso do resíduo agroindustrial da indústria vinícola, como fonte de antioxidantes naturais em embalagens ativas, tem apresentado interesse econômico e ambiental, pois estes subprodutos principalmente sementes e cascas, são ricos em compostos fenólicos, responsáveis por sua alta atividade antioxidante. O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver e avaliar embalagens ativas de PEBD, utilizando como aditivo os antioxidantes naturais provenientes do extrato de resíduo agroindustrial vitivinícola e de um antioxidante sintético, para fins comparativos. Foram produzidas embalagens ativas de PEBD, pelo método de extrusão, com *masterbatch* de extrato ricos em moléculas antioxidantes (provenientes de resíduo vitivinícola), antioxidante sintético e resíduo liofilizado, e avaliadas as propriedades mecânicas, físicas, térmicas e químicas. A composição fenólica dos extratos antioxidantes naturais foi determinada por cromatografia líquida de alta performance acoplada à espectrometria de massas de alta eficiência (LC-HR-MS). Um total de 15 compostos fenólicos foram encontrados nos extratos antioxidantes, sendo os flavonóides e as antocianinas os compostos majoritários do extrato, representando 85,6% dos compostos totais. O extrato etanólico (80 / 18,5 v.v) acidificado com 1,5% de Ácido Fórmico, apresentou-se como o melhor solvente de extração. Na caracterização dos *masterbatchs* produzidos, as amostras que possuíam extrato antioxidante e resíduo liofilizado, apresentaram maior estabilidade térmica quando comparadas a amostra referência PEBD. As propriedades mecânicas não apresentaram diferenças significativas em relação ao PEBD puro, quando utilizados os extratos antioxidantes, porém a utilização de antioxidante sintético diminuiu a rigidez do filme em comparação ao filme referência e com extrato antioxidante natural. A amostra contendo resíduo vitivinícola liofilizado, apresentou módulo de elasticidade superior as demais formulações, podendo indicar que a composição de resíduo tenha atuado como carga e formado um compósito. Os parâmetros colorimétricos  $L^*$ ,  $a$  e  $b$  apresentaram uma diminuição nas formulações de embalagens ativas com extrato antioxidante natural, quando comparadas a amostra referência PEBD, devido as antocianinas presentes, auxiliando na diminuição da passagem de luz UV/Vis. A análise de índice de peróxidos, apresentou resultados satisfatórios para a amostra contendo maior concentração de extrato antioxidante natural, o qual preservou uma amostra de óleo de girassol *in natura* abaixo do valor máximo de índice de peróxidos permitido para comercialização de óleos e gorduras refinados por mais tempo. Com base nos resultados obtidos, conclui-se que a adição de extrato de antioxidante natural vitivinícola em matriz polimérica de PEBD apresenta potencial para o desenvolvimento de embalagens ativas, e melhor desempenho quando comparadas ao uso de antioxidante de origem sintética.

**Palavras-chave:** Embalagem ativa. Antioxidante natural. Resíduo agroindustrial. Polietileno.

## ABSTRACT

New technologies in the packaging area aim to interact with the food product, in order to modify or maintain product quality parameters. Among the innovations in the area are active antioxidant packaging, which consists of the incorporation of functional components in the packaging that release substances into the packaged food, prolonging its *shelf life*. The use of agro-industrial residue from the wine industry, as a source of natural antioxidants in active packaging, has shown economic and environmental interest, as these by-products, mainly seeds and peels, are rich in phenolic compounds, responsible for their high antioxidant activity. This work aimed to develop and evaluate active LDPE packaging, using as additive natural antioxidants from the extract of agro-industrial wine residue and a synthetic antioxidant, for comparative purposes. Active LDPE packages were produced by the extrusion method, with an extract *masterbatch* rich in antioxidant molecules (from winery residue), synthetic antioxidant BHT and lyophilized residue, and the mechanical, physical, thermal and chemical properties were evaluated. The phenolic composition of the natural antioxidant extracts was determined by high-performance liquid chromatography coupled with high-performance mass spectrometry (LC-HR-MS). A total of 15 phenolic compounds were found in the antioxidant extracts, with flavonoids and anthocyanins being the major compounds in the extract, representing 85.6% of the total compounds. The ethanolic extract (80 / 18.5 v.v) acidified with 1.5% of Formic Acid, was the best extraction solvent. In the characterization of the produced *masterbatches*, with antioxidant extract and lyophilized residue showed greater thermal stability compared to the LDPE reference sample. The mechanical properties did not show significant differences in relation to the LDPE, when using the antioxidant extracts, however the use of synthetic antioxidants reduced the rigidity of the film compared to the reference film and with natural antioxidant extract. The sample containing lyophilized wine residue showed a higher modulus of elasticity than the other formulations, which may indicate that the residue composition acted as a filler and formed a composite. The colorimetric parameters  $L^*$ ,  $a$  and  $b$  showed a decrease in the active packaging formulations with natural antioxidant extract, compared to the LDPE reference sample, due to the extrusion process and the anthocyanins present, helping to reduce the passage of UV/Vis light. The peroxide index analysis showed satisfactory results for the sample containing the highest concentration of natural antioxidant extract, which preserved a sample of *in natura* sunflower oil below the maximum peroxide index value allowing for the commercialization of refined oils and fats for more time. Based on the results obtained, it is concluded that the addition of natural winery residue antioxidant extract in LDPE polymer matrix, has potential for the development of active packaging, and better performance when compared to the use of antioxidant of synthetic origin.

**Key-words:** Active packaging. Natural antioxidant. Agro-industrial waste. Polyethylene.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Demanda brasileira de termoplásticos .....	17
Figura 2 - Demanda de PEBD por aplicação a América do Sul .....	18
Figura 3 – Tipos de Embalagens Ativas .....	23
Figura 4 – Estrutura de Embalagem ativa sequestradora de oxigênio .....	25
Figura 5 – Efeito do acúmulo x absorção de etileno sob o amadurecimento de frutas frescas.....	27
Figura 6 – Estrutura de embalagens ativas multicamada e monocamada .....	32
Figura 7 – Estrutura básica do grupo flavonóide .....	35
Figura 8 - Estrutura química de alguns compostos fenólicos encontrados no resíduo vitivinícola.....	43
Figura 9 - Diagrama representativo do procedimento experimental de extração .....	47
Figura 10 - Diagrama representativo do procedimento experimental de produção das embalagens ativas .....	48
Figura 11 - Imagens do processo de Trituração do Resíduo Vitivinícola liofilizado (a) antes e (b) após moagem .....	49
Figura 12 - Pesagem, adição de solvente e agitação para extração exaustiva e teste de Folin-Ciocalteu .....	50
Figura 13 – Teste qualitativo de Folin-Ciocalteu para extração com Metanol .....	51
Figura 14 – Teste qualitativo de Folin-Ciocalteu para extração com Etanol.....	51
Figura 15 – Mistura em Agitador Vortex.....	52
Figura 16 – Amostras após centrifugação.....	52
Figura 17 - Extrusão da amostra 100% PEBD puro .....	56
Figura 18 - Representação do espaço cromático CIELab de cores .....	60
Figura 19 – Preparação de sachês e óleo sem embalagem .....	63
Figura 20 – Sachês e óleo <i>in natura</i> inseridos na câmara de radiação UV .....	64
Figura 21 - Percentual de composição x Classe de compostos .....	68
Figura 22 - Derivada de massa x Temperatura das amostras avaliadas .....	70
Figura 23 - Massa Residual x Temperatura das amostras avaliadas.....	70
Figura 24 – Ampliação Massa Residual x Temperatura das amostras avaliadas .....	71
Figura 25 - Curvas Tensão x Deformação (DM) dos filmes nas direções: (a) DM e (b) DT .....	77
Figura 26 – Corpos de prova após ensaio de tração das formulações analisadas ...	78

Figura 27 - Filmes produzidos .....	79
Figura 28 - Imagens das gotas no tempo de 0 min e após 3 min para as amostras ..	82
Figura 29 - Espectros sobrepostos de FTIR das amostras analisadas .....	83
Figura 30 - Ampliação dos espectros sobrepostos de na região 1600 a 1200 $\text{cm}^{-1}$ ..	84
Figura 31 - Índice de Peróxidos em função do tempo das amostras avaliadas .....	86

**LISTA DE QUADROS**

Quadro 1 - Absorvedores de etileno para aplicações em embalagens de alimentos	28
Quadro 2 – Embalagens Antimicrobianas .....	30
Quadro 3 - Classificação de antioxidantes naturais não enzimáticos por mecanismo .....	34
Quadro 4 - Estado da arte sobre embalagens ativas antioxidantes .....	37
Quadro 5 - Extração fenólica de amostras de resíduo vitivinícola.....	44

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da matriz polimérica utilizada no estudo. ....	46
Tabela 2 - Formulações dos <i>masterbatches</i> .....	55
Tabela 3 - Temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora .....	57
Tabela 4 - Formulações das embalagens ativas .....	58
Tabela 5 - Concentração de compostos fenólicos em extrato de resíduo de uva, utilizando etanol e metanol como solventes de extração .....	67
Tabela 6 - Massas residuais em diferentes temperaturas das amostras analisadas	72
Tabela 7 – Resultados de espessura das amostras analisadas.....	74
Tabela 8 - Resultados das Propriedades de Tração na direção da máquina (DM) ...	75
Tabela 9 - Resultados das Propriedades de Tração na direção transversal (DT) .....	75
Tabela 10 – Resultados das Propriedades colorimétricas para os diferentes filmes elaborados.....	80
Tabela 11 – Resultados Ângulo de Contato.....	81
Tabela 12 – Resultados do índice de Peróxidos das amostras selecionadas a longo de 20 dias.....	85

## LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABTS•+	Atividade sequestradora de radicais
BHT	Hidroxitolueno butilado
CAT	Catalase
DPPH	2,2- Diphenyl- 1-picrylhytrazyl
EVOH	Álcool Etileno Vinílico
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FRAP	Ferric Reducing Antioxidant Power (Poder Antioxidante de Redução do Ferro)
FTIR	Infravermelho por Transformada de Fourier
GPx	Glutathione Peroxidase
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Performance)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
NBR	Normas Brasileiras de Regulação
ORAC	Oxygen Radical Absorbance Capacity (Capacidade de absorbância do oxigênio)
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PVA	Poliacetato de vinila
SOD	Superóxido Dismutase
TBHQ	Terc-butilhidroquinona
TGA	Análise Termogravimétrica
UR	Umidade Relativa

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1 Objetivo Geral</b> .....	<b>20</b>
<b>2.2 Objetivos Específicos</b> .....	<b>20</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1 Embalagens Ativas</b> .....	<b>21</b>
3.1.1 Embalagens Ativas Sequestradoras de Oxigênio (O <sub>2</sub> ).....	23
3.1.2 Embalagens Ativas Absorvedoras de Umidade .....	25
3.1.3 Embalagens Ativas Absorvedoras de Etileno.....	26
3.1.4 Embalagens Ativas Emissoras de Dióxido de Carbono (CO <sub>2</sub> ) .....	28
3.1.5 Embalagens Ativas Antimicrobianas .....	29
3.1.6 Embalagens Ativas Antioxidantes .....	31
<b>3.2 Antioxidantes Naturais: Classificação e utilização em Embalagens Ativas</b> <b>33</b>	
3.2.1 Classificação dos antioxidantes naturais.....	34
3.2.2 Uso de antioxidantes naturais em embalagens ativas poliméricas .....	36
(continuação).....	38
<b>3.3 Antioxidantes Provenientes de Resíduo Agroindustrial</b> .....	<b>40</b>
3.3.1 Resíduo vitivinícola.....	41
3.3.1.1 <i>Compostos antioxidantes do resíduo vitivinícola e métodos de extração</i> .....	42
<b>4 MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	<b>46</b>
<b>4.1 Materiais</b> .....	<b>46</b>
<b>4.2 Metodologia</b> .....	<b>47</b>
4.2.1 Processo de Extração exaustiva de compostos fenólicos no Resíduo vitivinícola .....	48
4.2.2 Caracterização do extrato antioxidante proveniente do resíduo vitivinícola .....	53
4.2.3 Produção de <i>Masterbatches</i> .....	54
4.2.4 Caracterização dos <i>Masterbatches</i> e resíduo vitivinícola.....	55
4.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	55
4.2.5 Produção de Embalagens ativas.....	56
4.2.6 Caracterização das Embalagens ativas .....	58
4.2.6.1 Espessura em filmes .....	58
4.2.6.2 Ensaio de Tração .....	59

4.2.6.3 Colorimetria .....	60
4.2.6.4 Ângulo de Contato .....	60
4.2.6.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	61
4.2.6.6 Índice de Peróxidos e Atividade Antioxidante das embalagens ativas .....	61
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>66</b>
<b>5.1 Caracterização do extrato antioxidante.....</b>	<b>66</b>
5.1.1 Determinação de Compostos fenólicos por HPLC-DAD-ESI-MS/MS.....	66
<b>5.2 Caracterização dos <i>Masterbatches</i> e resíduo vitivinícola .....</b>	<b>70</b>
5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) .....	70
<b>5.3 Caracterização das Embalagens ativas.....</b>	<b>73</b>
5.3.1 Espessura em filmes .....	73
5.3.2 Propriedade mecânica de Tração .....	74
5.3.3 Propriedades Colorimétricas .....	79
5.3.4 Ângulo de Contato.....	81
5.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	83
5.3.6 Índice de Peróxidos e Atividade Antioxidante das embalagens ativas .....	85
<b>6 CONCLUSÕES .....</b>	<b>90</b>
<b>7 SUGESTÃO DE FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>93</b>
<b>APÊNDICE A - Características cromatográficas, absorção no UV-VIS e dados do espectro de massas dos compostos fenólicos do extrato etanólico do resíduo da vinificação analisados por HPLC-DAD-MS .....</b>	<b>106</b>
<b>APÊNDICE B - Características cromatográficas, absorção no UV-VIS e dados do espectro de massas dos compostos fenólicos do extrato metanólico do resíduo da vinificação analisados por HPLC-DAD-MS. ....</b>	<b>107</b>

## 1 INTRODUÇÃO

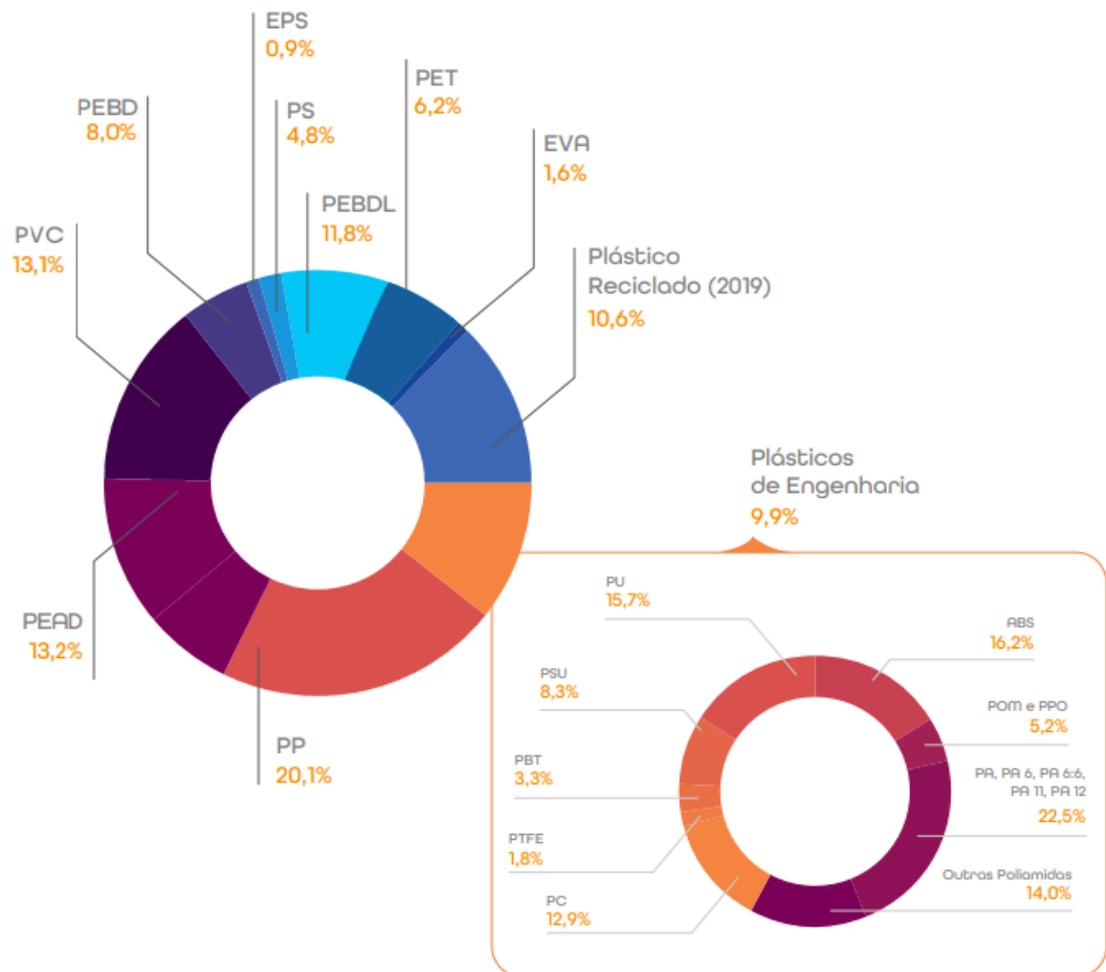
A deterioração dos alimentos é responsável pela perda de qualidade e segurança alimentar e pode ocorrer durante a produção, transporte, processamento ou armazenamento. A oxidação é uma das principais causas de deterioração dos alimentos e limita consideravelmente a vida útil desses produtos. As principais consequências da oxidação incluem a diminuição no valor nutricional dos alimentos devido à destruição de ácidos graxos essenciais, proteínas e vitaminas lipossolúveis, a produção de odores, mudanças de coloração e a formação de produtos deletérios, como isômero trans. (SANCHES-SILVA *et al.*, 2014).

As embalagens desempenham um papel fundamental na cadeia de abastecimento alimentar. A função principal da embalagem é servir como um recipiente para o alimento, permitindo um transporte eficiente, evitando qualquer dano físico, protegendo contra a manipulação e atendendo à necessidade fundamental de manter a qualidade e segurança dos alimentos, desde a produção até o consumo final. Portanto, a embalagem atua como uma barreira para proteger os alimentos de influências externas, como oxigênio, umidade, luz, poeira, pragas e contaminação química e microbiológica. (YILDIRIM *et al.*, 2018).

A principal matéria-prima das embalagens alimentícias são os materiais termoplásticos, e neste contexto o polietileno (PE), o polímero mais consumido no mundo, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico, ganha destaque na produção de embalagens. (ABIPLAST, 2020).

O PE também representa 39,2% do consumo de poliolefinas no Brasil, conforme apresentado na Figura 1.

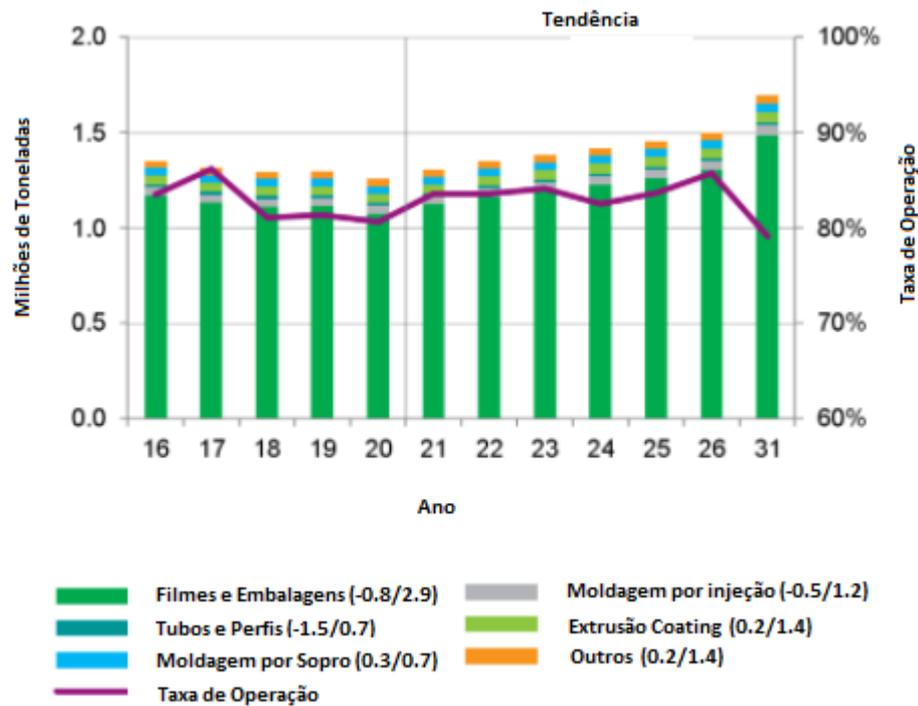
Figura 1 - Demanda brasileira de termoplásticos



Fonte: Abiplast (2020).

O polietileno de baixa densidade (PEBD) apresenta-se como excelente alternativa para utilização em embalagens, sendo esta considerada sua principal aplicação na América do Sul, de acordo com Relatório de Análises mundiais – Polietileno (IHS Markit, 2021), conforme apresentada na Figura 2.

Figura 2 - Demanda de PEBD por aplicação a América do Sul



Fonte: IHS Markit (2021).

De acordo com Ribeiro *et al.* (2019), as novas tecnologias na área de embalagens têm como objetivo sua interação com o produto alimentício, no sentido de modificar ou manter parâmetros de qualidade do produto. Entre as inovações na área encontram-se as embalagens ativas, que consistem na incorporação de componentes funcionais na embalagem que liberam ou absorvem substâncias para o alimento embalado ou para o meio ambiente, prolongando a sua vida útil.

No conceito de embalagens ativas, são englobadas diversas tecnologias, como absorvedores de oxigênio, umidade, atmosfera modificada, emissores de CO<sub>2</sub>, absorvedores de etileno, entre outros. (SERANTÓPOULOS; COFCEWICZ, 2016).

Entre as embalagens ativas mais importantes estão as embalagens ativas antioxidantes, que tem um efeito protetor contra a oxidação do produto embalado, pois visam remover qualquer oxigênio residual presente na embalagem ou melhorar propriedades de barreira, agindo como uma barreira ativa. (YILDIRIM *et al.*, 2018). Sanches-Silva *et al.* (2014), afirma que sua utilização também permitem a produção de alimentos com menor adição de antioxidantes sintéticos, ajudando a evitar alergias relacionadas à ingestão.

Os antioxidantes sintéticos são os aditivos mais utilizados para prevenir/retardar o processo de oxidação. Entretanto os aditivos sintéticos têm despertado preocupações e restrições em seu uso por conta de seus efeitos toxicológicos e estudos que os relacionam com o desenvolvimento de doenças, levando a um aumento no interesse em antioxidantes naturais, como extratos derivados de frutas, vegetais e plantas. (DE SOUZA; VEIGA-SANTOS; DRUZIAN, 2013).

O uso de resíduos agroindustriais como fonte de antioxidantes naturais tem apresentado interesse econômico e ambiental, pois muitos deles são ricos em compostos bioativos e antioxidantes. A grande quantidade de resíduos gerados e o destino destes, causam um déficit econômico na cadeia produtiva e danos ao meio ambiente. Alguns deles são aproveitados como ração animal ou dispostos no campo, entretanto, a maior parte ainda é descartada sem tratamento ao meio ambiente. (RAI; DUTTA; MEHROTRA, 2018).

A produção de vinho é uma atividade mundialmente importante. De acordo com a Organização Internacional de Videiras e Vinho, foram produzidos 360 milhões de litros de vinho no Brasil, em 2021. (OIV, 2022).

A indústria vinícola produz grande quantidade de subprodutos, incluindo bagaço de uva, casca e sementes. Estes subprodutos, principalmente sementes e cascas, são ricos em compostos fenólicos, responsáveis por sua alta atividade antioxidante. Produtores e vitivinícolas enfrentam o problema de descarte da biomassa residual que embora seja biodegradável, necessita de um tempo mínimo para ser mineralizada, tornando-se uma fonte poluente. A possibilidade de obtenção de compostos fenólicos através de um processo de extração destes resíduos, e a utilização destes como aditivos antioxidantes naturais em filmes poliméricos para embalagens ativas, permitindo não só a redução do impacto ambiental, mas também a maior taxa de utilização de alimentos, tem atraído considerável atenção. (JARA-PALACIOS, 2019).

Desta forma, observando o crescimento e potencial uso de resíduos agroindustriais como fonte de antioxidantes naturais em embalagens ativas, o objetivo desta pesquisa foi desenvolver e avaliar as propriedades mecânicas, de barreira, térmicas e químicas de filmes de PEBD com propriedades ativas, utilizando um extrato de antioxidante natural proveniente do resíduo da indústria vitivinícola.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver e avaliar as propriedades mecânicas, físicas e químicas de embalagens ativas de PEBD, utilizando como aditivo os antioxidantes naturais provenientes do extrato de resíduo agroindustrial vitivinícola e de um antioxidante sintético, para fins comparativos.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos desta pesquisa são listados abaixo:

- a) Realizar um comparativo entre solventes de extração metanol e etanol, a fim de determinar as melhores condições para a produção do extrato com aditivos a partir do resíduo vitivinícola bruto;
- b) Caracterizar os antioxidantes presentes no extrato obtido do resíduo vitivinícola;
- c) Avaliar as propriedades mecânicas, físicas e químicas de embalagens de PEBD produzidas com diferentes concentrações de aditivos obtidos do extrato do resíduo vitivinícola;
- d) Realizar um comparativo entre as propriedades obtidas em embalagens ativas produzidas sob mesmas condições de formulação, com adição de antioxidantes provenientes de resíduo agroindustrial vitivinícola e um antioxidante sintético;
- e) Verificar a influência da utilização de embalagens ativas de PEBD produzidas com antioxidantes naturais e sintético, sob a oxidação de um alimento isento de antioxidantes.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A seguir serão revisados os fundamentos que fornecem um embasamento técnico para este trabalho. Na primeira parte, serão apresentadas as características gerais de embalagens ativas, com maior detalhamento sobre embalagens ativas antioxidantes. Em seguida, serão apresentados os principais tipos de antioxidantes utilizados em embalagens ativas com ênfase nos antioxidantes provenientes de origem natural. Por fim, as características químicas de antioxidantes naturais provenientes de resíduos agroindustriais com foco na utilização do resíduo vitivinícola.

#### 3.1 Embalagens Ativas

Atualmente as embalagens são um elemento essencial no comércio de mercadorias e que garantem a preservação da qualidade dos produtos alimentícios. Desempenham também um papel fundamental protegendo os produtos embalados contra condições externas, afetando a qualidade e a segurança da saúde dos produtos alimentícios, facilitando o transporte, o armazenamento e a distribuição. O crescimento dinâmico da importância das embalagens contribui para a melhoria contínua dos métodos e formas de produção. (JARA-PALACIOS, 2019).

De acordo com Wyrwa e Barska (2017), os requisitos para embalagens destinadas a entrar em contato com produtos alimentícios estão crescendo sistematicamente, devido ao crescente interesse do consumidor final na aquisição de produtos frescos, com vida útil prolongada, qualidade controlada e que possuam embalagens modernas e seguras. Desta forma, os fabricantes de embalagens estão procurando soluções que permitam melhorar propriedades, tais como: barreira aos gases, proteção UV, *shelf life*, propriedades óticas e desempenho ambiental.

Entre as inovações na área de embalagens, as denominadas Embalagens Inteligentes e Embalagens Ativas ganham destaque, pois apresentam funções adicionais em relação as embalagens passivas. (SOARES, 2015).

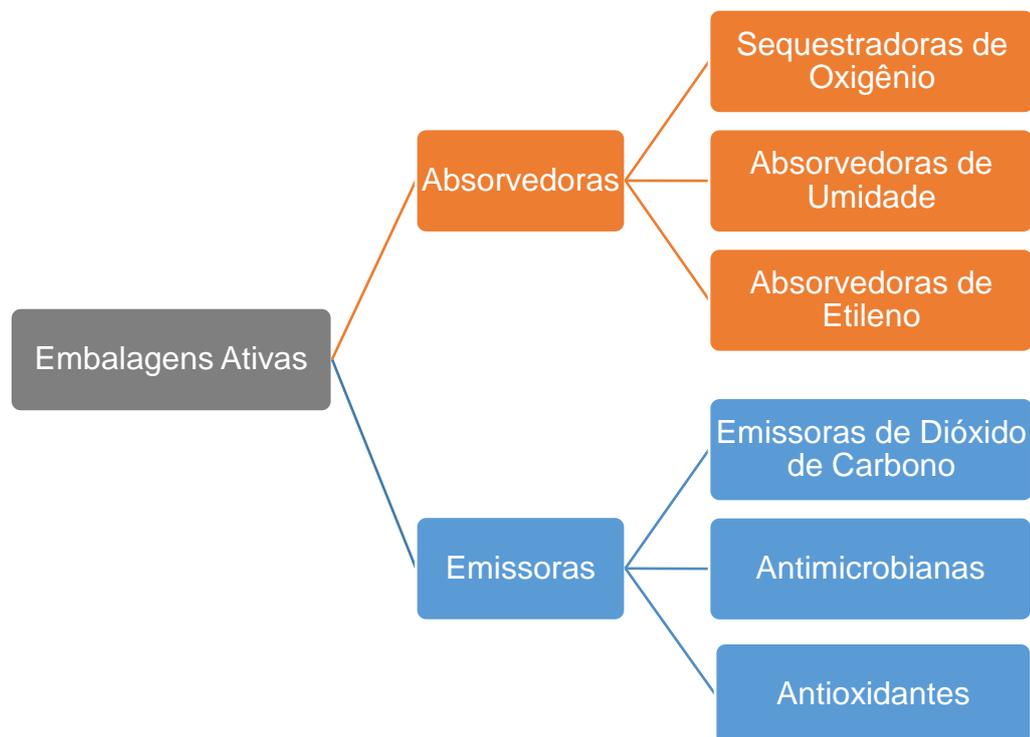
Kalpana *et al.* (2019) explicam que as embalagens inteligentes são definidas como aquelas que monitoram as condições do alimento acondicionado ou do ambiente externo à embalagem, comunicando-se com o consumidor e relatando danos/deterioração pela utilização de várias técnicas inteligentes. As embalagens inteligentes são muito vezes utilizadas como complemento para as embalagens

ativas, pois estas não apenas protegem passivamente os alimentos, mas também executam outras ações, enquanto a embalagem inteligente rastreia e informa o consumidor sobre a qualidade do produto embalado. (WYRWA; BARSKA, 2017).

A embalagem ativa foi descrita originalmente por Labuza e Breene (1989), como uma solução na qual a embalagem, o produto e o ambiente interagem. Esses são os sistemas que como resultado das atividades químicas (oxidação lipídica), físicas (desidratação) e biológicas (respiração de frutas e vegetais frescos), alteram ativamente as condições dos alimentos embalados, promovendo uma extensão de sua vida útil, e garantem ou melhoram significativamente a segurança microbiológica e/ ou propriedades sensoriais, mantendo a qualidade do alimento. (RASAD; KOCHHAR, 2014).

Os sistemas de embalagem ativos podem ser divididos em sistemas de eliminação ativos (absorvedores) e sistemas de liberação ativa (emissores). Enquanto os absorvedores removem compostos indesejados dos alimentos ou de seu ambiente, por exemplo, oxigênio, umidade, dióxido de carbono, etileno ou odor, os emissores liberam compostos ao alimento embalado ou no espaço livre, como compostos antimicrobianos, dióxido de carbono, antioxidantes, etileno ou etanol. (YILDIRIM *et al.*, 2018). Na Figura 3 estão representadas as categorias de embalagens ativas.

Figura 3 – Tipos de Embalagens Ativas



Fonte: Adaptado de Yildirim *et al.* (2018, p.167).

Nos tópicos abaixo serão descritos os principais tipos de embalagens ativas, assim como exemplos de suas aplicações.

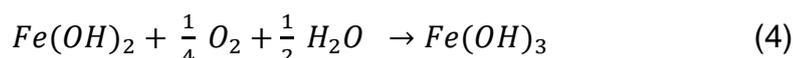
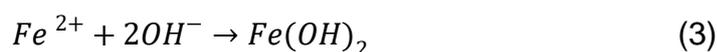
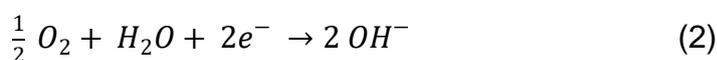
### 3.1.1 Embalagens Ativas Sequestradoras de Oxigênio (O<sub>2</sub>)

Altos níveis de oxigênio presentes nas embalagens de alimentos podem facilitar o crescimento microbiano, o desenvolvimento de sabores e odores desagradáveis, a mudança de cor e perdas nutricionais, causando assim reduções significativas na vida útil dos alimentos. Portanto um método para reduzir ou eliminar o oxigênio na atmosfera da embalagem é muito desejável e pode ser realizado com eliminadores de oxigênio que expurgam ou absorvem oxigênio, limitando a taxa das reações de deterioração. (OZDEMIR; FLOROS, 2004).

Alguns exemplos de sistemas sequestradores de oxigênio incluem ferro, outros metais como por exemplo o cobalto, paládio e platina, ácidos orgânicos (ácido ascórbico), corantes fotossensíveis (eosina e curcumina), dienos de hidrocarbonetos insaturados, enzimas ou leveduras.

Os sequestradores de oxigênio mais comumente utilizados para fins comerciais são compostos de substâncias reativas com oxigênio, principalmente compostos metálicos como o ferro em pó, acondicionados em um material poroso, na forma de sachês. As partículas de ferro são muito utilizadas devido a sua combinação instantânea com as moléculas de oxigênio, a qual só é desencadeada em contato com a água (umidade), de forma que o ferro é irreversivelmente oxidado para um complexo estável de óxido férrico trihidratado. (DEY; NEOGI, 2019).

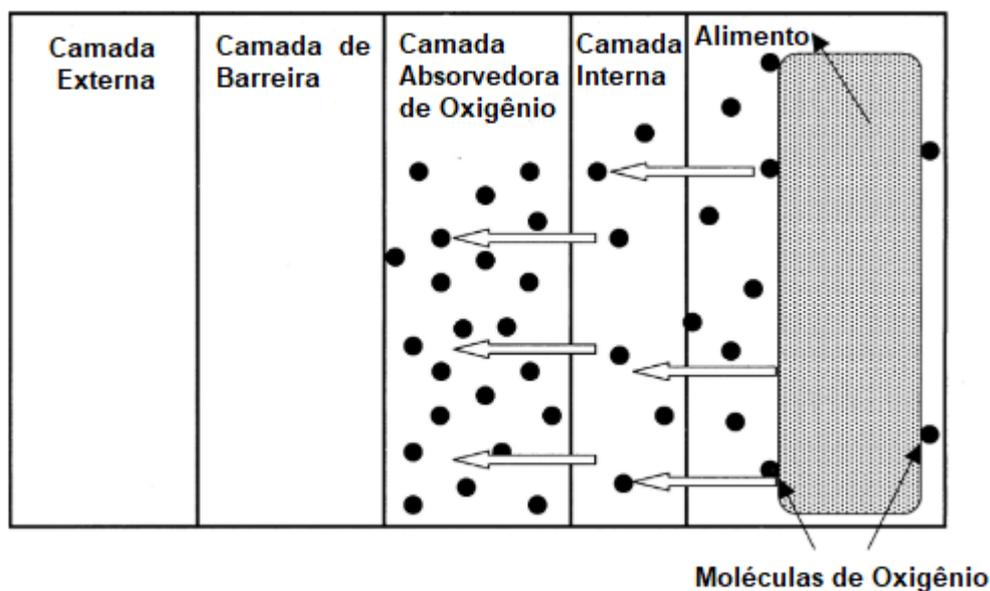
O mecanismo da oxidação que ocorre nas embalagens ativas sequestradoras de  $O_2$  é descrito conforme as reações demonstradas nas Equações 1, 2, 3 e 4.



Além da inserção dos sachês nas embalagens ativas, compostos de ferro estão sendo incorporados em polímeros para desempenhar a mesma função, porém reduzindo a necessidade de colocar um objeto estranho dentro da embalagem, resultando em uma maior área de superfície que a utilização de sachês, promovendo uma melhor capacidade de absorção. (SABATINI, 2019).

A estrutura de um sistema característico de eliminação de oxigênio em uma embalagem multicamada é apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Estrutura de Embalagem ativa sequestradora de oxigênio



Fonte: Adaptado de Ozdemir e Floros (2004, p.186).

Com o objetivo de absorver o oxigênio presente no interior da embalagem, uma substância absorvedora de oxigênio é adicionada em uma camada que possui alta permeabilidade. A entrada de oxigênio do ambiente externo para a camada de absorção é limitada por uma camada de barreira, que é altamente impermeável ao oxigênio. Uma camada interna, próxima à camada absorvente pode ser utilizada para minimizar qualquer migração da substância absorvente para o alimento. (OZDEMIR; FLOROS, 2004).

### 3.1.2 Embalagens Ativas Absorvedoras de Umidade

O controle da umidade e atividade de água nas embalagens alimentícias são fatores críticos que afetam a qualidade de vários tipos de alimentos, e são essenciais para o fornecimento de produtos com segurança alimentar. (YILDIRIM *et al.*, 2018).

De acordo com Sabatini (2019) e Yildirim *et al.* (2018), diversos produtos secos são sensíveis à umidade, e baixos níveis de umidade relativa (UR) dentro das embalagens podem causar uma deterioração significativa da qualidade. O aumento da umidade torna os produtos mais propensos a deterioração microbiana e causa alterações na textura e na aparência, reduzindo o prazo de validade. Para outros tipos de produtos, como peixes, carne, frutas e legumes é interessante manter um nível

alto, porém controlado de UR dentro da embalagem, pois se torna favorável na prevenção da secagem.

A utilização de absorvedores de umidade reduz a atividade da água, inibindo assim os microrganismos deteriorantes que afetam negativamente os produtos embalados. Existem dois tipos principais de absorvedores de umidade que são adicionados em embalagens, os absorvedores de líquidos e os reguladores de umidade relativa. A primeira categoria apresenta-se na forma de sachês ou folhas, que possuem uma camada higroscópica absorvente que retém a umidade e são mais utilizados em produtos com alta atividade de água, como peixes, aves e carnes. Já os reguladores de umidade relativa, chamados de dessecantes, absorvem a umidade e controlam a mesma no espaço livre da embalagem, na forma de sachês ou etiquetas que são frequentemente utilizados em alimentos com menor atividade de água, como snacks, cereais, oleaginosas e especiarias. (SABATINI, 2019).

Alguns exemplos de substâncias dessecantes são a sílica gel, sendo esta a mais utilizada por não ser tóxica nem corrosiva, argilas naturais como a montmorilonita, peneiras moleculares (zeólitas), sais umectantes tais como o cloreto de sódio, cloreto de magnésio e sulfato de cálcio. (OZDEMIR; FLOROS, 2004).

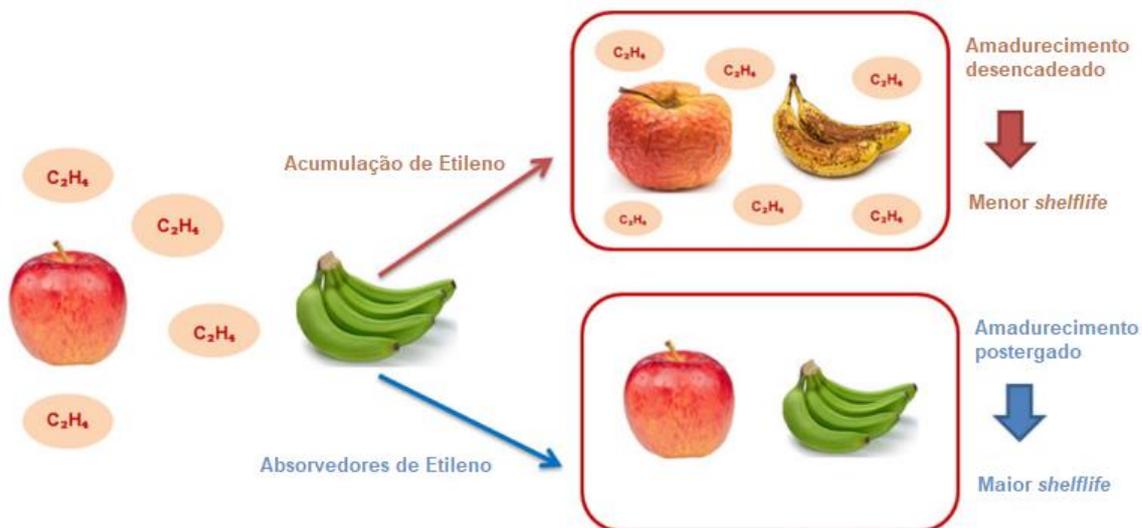
### 3.1.3 Embalagens Ativas Absorvedoras de Etileno

O etileno ( $C_2H_4$ ) é um hidrocarboneto volátil insaturado encontrado na natureza, que atua como um hormônio natural. Esse hormônio formado por plantas ativas controla os mecanismos fisiológicos, desenvolvimento e amadurecimento das plantas. Mesmo em baixas concentrações o etileno desencadeia atividades fisiológicas que induzem o amarelecimento, produzem manchas avermelhadas e diminui a vida útil de frutas e vegetais. Além das perdas em qualidade pós-colheita a deterioração de frutas e vegetais é causada, principalmente, pelo processo de amadurecimento induzido pelo etileno e contaminação por microrganismos. (BIJI *et al.*, 2015).

A embalagem ativa evita os efeitos adversos do etileno e ajuda a impedir o crescimento microbiano. O sequestrador de etileno é necessário para prolongar a vida útil dos produtos, apresentando-se como uma excelente alternativa a aplicação de desinfetantes químicos sob os alimentos. (GAIKWAD; SINGH; NEGI, 2020).

A Figura 5 apresenta o efeito do acúmulo de etileno e da utilização de absorvedores no amadurecimento e prazo de validade em frutas frescas pós-colheita.

Figura 5 – Efeito do acúmulo x absorção de etileno sob o amadurecimento de frutas frescas



Fonte: Adaptado de Gaikwad, Singh e Negi (2020, p.2).

De acordo com Gaikwad, Singh e Negi (2019), os absorvedores de etileno são eficazes na eliminação de concentrações de etileno na embalagem. A ligação dupla presente no etileno gasoso faz com que este seja um composto muito reativo que pode ser alterado ou degradado de diferentes formas. Sistemas eficazes de absorção de etileno utilizam permanganato de potássio ( $\text{KMnO}_4$ ) imobilizado em um substrato mineral inerte, como a alumina. A alumina funciona principalmente como a superfície de absorção para reter as moléculas do gás etileno e é um transportador para o permanganato. O  $\text{KMnO}_4$  é um agente oxidante que reage com o etileno junto com outros gases contaminantes. O  $\text{KMnO}_4$  oxida o etileno em etileno glicol e provocando uma mudança de cor visível.

No Quadro 1, são apresentados os absorvedores do etileno mais conhecidos comercialmente.

Quadro 1 - Absorvedores de etileno para aplicações em embalagens de alimentos

<b>Tipo</b>	<b>Material do Absorvedor de Etileno</b>
Argilas Naturais	Zeólito, nanotubo de halosita, cristobalita, bentonita e cerâmica.
Oxidantes Catalíticos	Permanganato de potássio, dicromato de potássio, pentóxido de iodo, nitrato de prata e paládio.
Sorbentes regeneráveis	Propileno glicol, hexileno glicol, polietileno e poliestireno
Dienos ou trienos deficientes em elétrons	Piridinas, diazinas, triazinas, tetrazinas (com substitutos que retiram elétrons).
Outros	Carvão ativado, aluminossilicatos cristalinos, sílica gel e óxido de alumínio.

Fonte: Adaptado de Gaikwad, Singh e Negi (2019, p.3).

Apesar do permanganato de potássio ser a opção comercial de sequestrador de etileno mais utilizada, a indústria de produtos frescos tornou-se frequentemente interessada no desenvolvimento e aplicação de novos materiais de eliminação de etileno nas embalagens de filmes plásticos. (BIJI *et al.*, 2015).

### 3.1.4 Embalagens Ativas Emissoras de Dióxido de Carbono (CO<sub>2</sub>)

Para diminuir a taxa de crescimento microbiano e a subsequente deterioração, os produtos alimentares são frequentemente embalados em condições de atmosfera modificada. O CO<sub>2</sub>, que não se apresenta com um gás inerte, é altamente solúvel em água e em lipídios, é o principal agente antimicrobiano em misturas de alimentos embalados a gás e pode provocar alterações químicas na célula microbiana e em seu ambiente. (PULIGUNDLA; JUNG; KO, 2012).

Os emissores de CO<sub>2</sub> produzem e liberam ativamente esse gás dentro da embalagem para inibir a deterioração, controlar e reduzir a taxa metabólica dos microorganismos nocivos, preservando a qualidade dos alimentos. Os emissores de CO<sub>2</sub> também são utilizados de forma bifuncional com os absorvedores de oxigênio, trabalhando em conjunto, nos quais à medida que o oxigênio é absorvido ele é substituído pelo CO<sub>2</sub>, otimizando as condições atmosféricas da embalagem. (SABATINI, 2019).

Os emissores de CO<sub>2</sub> são frequentemente encontrados em produtos como café, salgadinhos, nozes, itens de panificação, carnes secas, carnes frescas e peixe. (WYRWA; BARSKA, 2017).

De acordo com Vilela *et al.* (2018), uma tecnologia bastante utilizada para emissão de CO<sub>2</sub> envolve duas substâncias ativas, o bicarbonato de sódio (NaHCO<sub>3</sub>) e um ácido orgânico, normalmente o ácido cítrico. A reação se inicia quando o líquido do produto alimentício entra em contato com os agentes ativos. O ácido orgânico reduz o pH do sistema até um valor no qual o sistema tampão de NaHCO<sub>3</sub> é deslocado, formando ácido carbônico não dissociado e dióxido de carbono, de acordo com o princípio de Le Chatelier. Ou seja, quando o líquido é introduzido no sistema, o pH diminui e a produção de CO<sub>2</sub> se inicia.

Um conceito comumente aplicado é incluir bicarbonato de sódio e ácido cítrico em quantidades definidas em um sachê. O sachê é colocado sob o produto alimentício e funciona como um absorvedor de líquidos e um emissor de CO<sub>2</sub>.

### 3.1.5 Embalagens Ativas Antimicrobianas

As embalagens antimicrobianas são tipos de embalagens ativas que atuam para reduzir, inibir ou retardar o crescimento de microrganismos que podem estar presentes no alimento embalado ou no próprio material de embalagem. Para controlar microrganismos indesejáveis nos alimentos, substâncias antimicrobianas podem ser incorporadas ou revestidas na matéria prima da embalagem, ou seja, o princípio básico de atuação é a adição de uma barreira extra microbiológica às barreiras físicas (oxigênio e umidade). (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002) e (BIJI *et al.*, 2015).

Estas embalagens podem ter diferentes sistemas de ação antimicrobiana, conforme apresentado no Quadro 2.

Quadro 2 – Embalagens Antimicrobianas

Sistema da Embalagem	Substância antimicrobiana
Revestimento ou adsorção de antimicrobianos nas superfícies de polímeros.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Nisina;</li> <li>✓ Metilcelulose.</li> </ul>
Incorporação de agentes antimicrobianos voláteis e não voláteis diretamente nos polímeros.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Zeólitos de prata substituídos;</li> <li>✓ Enzimas antimicrobianas Lactoperoxidase e lactoferrina;</li> <li>✓ Peptídeos antimicrobianos como magaininas, cecropinas e defensinas.</li> </ul>
Adição de sachês contendo agentes antimicrobianos voláteis nas embalagens.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Absorvedores de oxigênio;</li> <li>✓ Absorvedores de umidade;</li> <li>✓ Geradores de vapor de etanol.</li> </ul>
Uso de polímeros antimicrobianos.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Quitosana;</li> <li>✓ Poli-L-lisina;</li> <li>✓ Filmes de Alginato de Cálcio.</li> </ul>
Imobilização de antimicrobianos em polímeros por ligações iônicas ou covalentes.	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓ Peptídeos imobilizados;</li> <li>✓ Poliaminas;</li> <li>✓ Ácidos orgânicos.</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Appendini e Hotchkiss (2002, p. 113-126).

Conforme Soares *et al.* (2015), as substâncias antimicrobianas podem ser incorporadas diretamente nos filmes poliméricos de duas formas, através da incorporação ou imobilização. Na incorporação ocorre a liberação do agente antimicrobiano para o alimento, enquanto na imobilização o composto age somente a nível superficial.

Uma das principais vantagens das embalagens ativas antimicrobianas são a difusão lenta e controlada do agente antimicrobiano presente no filme para a superfície do alimento. A partir do momento em que o agente antimicrobiano passa a atuar, a cinética de crescimento e a atividade microbiana no alimento diminuem, oferecendo a possibilidade de redução do uso de conservantes nos alimentos, atendendo uma demanda cada vez mais crescente entre os consumidores.

### 3.1.6 Embalagens Ativas Antioxidantes

Os antioxidantes são amplamente utilizados como aditivos alimentares para melhorar a estabilidade à oxidação lipídica e prolongar o prazo de validade, principalmente para alimentos com alto teor lipídico e de alto grau de insaturação, pois são mais suscetíveis à deterioração, como por exemplo óleos vegetais, oleaginosas, peixes e produtos de carnes. A oxidação altera o sabor e a qualidade nutricional através da perda de vitaminas e ácidos graxos essenciais dos alimentos, gerando compostos reativos e potencialmente tóxicos, e que representam um perigo para a ingestão. Os antioxidantes também podem ser incorporados aos polímeros, matéria-prima das embalagens, para proteger as resinas de degradação térmica, durante o processamento. (VERMEIREN *et al.*, 2000).

Nas embalagens ativas antioxidantes, o agente ativo antioxidante é incorporado nas paredes do filme da embalagem ou dentro dos recipientes em que o produto se encontra, exercendo a ação de absorver compostos indesejáveis do espaço em torno do produto ou liberando compostos antioxidantes para o alimento. A técnica de fabricação da embalagem ativa antioxidante é escolhida, levando-se em consideração o tipo de polímero e as características dos agentes antioxidantes utilizados. Se a atividade antioxidante do material for baseada em um processo de migração para os alimentos, os compostos antioxidantes liberados devem ser permitidos como aditivos alimentares e estar em conformidade com os regulamentos apropriados em termos de sua concentração máxima permitida. (FANG *et al.*, 2017).

Ao produzir uma embalagem ativa antioxidante, o agente antioxidante (ou as substâncias reativas que produzem o agente) é misturado à matéria-prima da embalagem e este processo pode ser realizado de três formas distintas:

- Método *casting* onde polímero e agente antioxidante são dissolvidos em um solvente apropriado, seguido da aplicação da solução antioxidante a um substrato;
- O polímero fundido é misturando o agente antioxidante usando tecnologias de extrusão;
- Imobilizando o antioxidante na superfície do filme.

A incorporação e mistura do agente ativo com o polímero fundido durante o processo de extrusão é entre as técnicas de produção a mais utilizada, devido ao fato deste método ser facilmente aplicado em escala industrial, o que permitiria estender

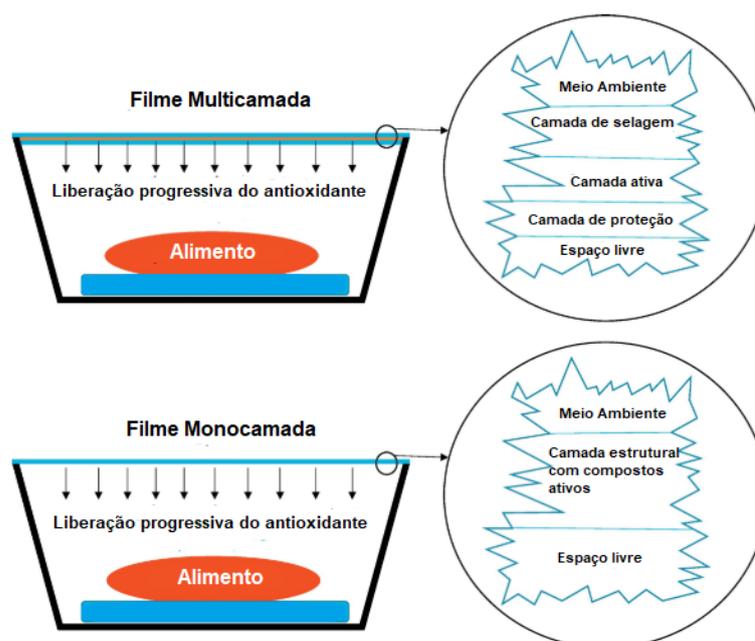
o uso deste tipo de embalagem. A questão crítica a ser considerada neste processo é se a substância ativa será degradada pela exposição a temperaturas elevadas. (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014) e (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018).

De acordo com Brody *et al.* (2008), os compostos inorgânicos são substâncias que geralmente resistem aos processos de extrusão e são comumente adicionados aos polímeros para modificar as propriedades mecânicas, ópticas ou de barreira. Entre os antioxidantes ativos o óxido ferroso, ácido ascórbico, corantes fotossensíveis e hidrocarbonetos insaturados estão sendo utilizados na fabricação de filmes extrudados com propriedades antioxidantes.

Outro aspecto importante a considerar durante o desenvolvimento do filme é que ele pode ser monocamada ou multicamada. Se o filme possuir boas condições de vedação, um filme de monocamada pode ser utilizado. No entanto, o uso de filmes monocamada tem a desvantagem de que parte do composto ativo é perdida devido à sua liberação no ambiente com a conseqüente perda de eficácia. Portanto, o uso de filmes multicamadas ajudaria a minimizar as perdas devido à migração do composto ativo e poderia modificar as razões cinéticas e de liberação do antioxidante, melhorando as propriedades mecânicas e/ou de barreira. (DOMÍNGUEZ *et al.*, 2018).

A Figura 6 mostra uma representação gráfica desses dois tipos de estrutura.

Figura 6 – Estrutura de embalagens ativas multicamada e monocamada



Fonte: Adaptado de Domínguez *et al.* (2018, p. 33).

Os antioxidantes sintéticos são os aditivos mais utilizados para prevenir/retardar o processo de oxidação. Dentro desta categoria os mais utilizados em embalagens são os fenólicos, organofosfatos e tioésteres, porém a toxicidade potencial dos derivados de sua migração para produtos alimentícios é atualmente questionada, aumentando o interesse por antioxidantes naturais, como os derivados de frutas, vegetais, plantas entre outros. (LIMA; VIANELLO, 2013) e (BRODY *et al.*, 2008).

Para reduzir a ocorrência do processo de migração indesejável, antioxidantes sintéticos classificados como aditivos alimentares, como o hidroxitolueno butilado (BHT), o hidroxianisole butilado (BHA) e o terc-butilhidroquinona (TBHQ), são adicionados em embalagens ativas. Uma das principais vantagens do uso de embalagens ativas antioxidantes, em comparação à adição direta de antioxidantes aos alimentos, são que os compostos ativos são liberados a taxas controladas, de forma que a concentração pré-determinada é mantida, compensando o uso contínuo de antioxidantes durante o armazenamento dos alimentos. (GÓMEZ-ESTACA *et al.*, 2014).

### **3.2 Antioxidantes Naturais: Classificação e utilização em Embalagens Ativas**

A oxidação é uma das principais causas de deterioração dos alimentos e limita consideravelmente o prazo de validade dos produtos alimentícios. Devido ao grande impacto econômico deste fenômeno, a indústria de alimentos procura constantemente novas técnicas para reduzir estes efeitos. Embora a redução do conteúdo de oxigênio utilizando embalagens a vácuo ou em atmosfera modificada tenha um efeito no controle das reações de oxidação, esta medida é apenas parcial, e a indústria de alimentos reconhece a importância do uso de antioxidantes para este fim. (SANCHES-SILVA *et al.*, 2014).

Apesar das moléculas de antioxidantes sintéticos serem as mais utilizadas nos alimentos para retardar a oxidação, e nos polímeros para evitar a degradação termo-oxidativa durante o processamento, estudos direcionam a atenção para o possível risco à saúde representado pelos antioxidantes tradicionais, como efeitos colaterais toxicológicos, potencial carcinogênico, efeitos prejudiciais ao meio ambiente, assim como a falta soluções alternativas. Como consequência, a atenção voltou-se para o possível uso de antioxidantes naturais em embalagens ativas assim como potenciais

estabilizadores para polímeros, incluindo poliolefinas. Além disso, é relevante mencionar o uso potencial de resíduos agroindustriais como fonte de agentes antioxidantes naturais. (KIRSCHWENG *et al.*, 2017).

### 3.2.1 Classificação dos antioxidantes naturais

Os antioxidantes naturais podem ser divididos em dois grupos principais, denominados antioxidantes enzimáticos e não enzimáticos. (RAHMAN, 2007).

O sistema de defesa antioxidante humano possui várias enzimas, que incluem as enzimas superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e glutathione peroxidase (GPx). Essas enzimas agem por meio de mecanismos de prevenção, controlando e impedindo a formação de radicais livres e espécies não-radicais, envolvidos com a iniciação das reações em cadeia que amplificam o processo e conseqüentemente geram a ocorrência de danos oxidativos. (BARBOSA *et al.*, 2010).

Os antioxidantes não enzimáticos representam um amplo grupo de substâncias, que podem remover contaminações pró-oxidativas por metais de transição, eliminar radicais alcóxila, peróxila ou desativar o oxigênio singlete. Estes são os mais utilizados em embalagens ativas, devido a sua facilidade de obtenção e por alguns compostos manterem sua atividade na temperatura de processamento de poliolefinas.

No Quadro 3 é apresentada uma classificação dos antioxidantes não enzimáticos, de acordo com o mecanismo de ação.

Quadro 3 - Classificação de antioxidantes naturais não enzimáticos por mecanismo

<b>Tipo</b>	<b>Mecanismo</b>	<b>Exemplo</b>
Carotenoides	Transferência de elétrons, hidrogênio e formação de adutos radicais.	Carotenos e xantofilas.
Polímeros Fenólicos	Transferência de átomos de Hidrogênio e quelação de metais de transição.	Lignina e tanino.
Compostos Fenólicos	Transferência de átomos de Hidrogênio e quelação de metais de transição.	Flavonóides, curcuminóides, taceferóis, ácidos fenólicos

Fonte: Adaptado de Kirschweng *et al.* (2017, p. 7).

Os antioxidantes naturais apresentados acima podem ser encontrados em sementes, folhas de plantas, bagas, cascas de frutas e legumes, uma vez que estas espécies são constantemente expostas à radiação ultravioleta, que demanda um alto nível de antioxidantes. (BARBOSA *et al.*, 2010).

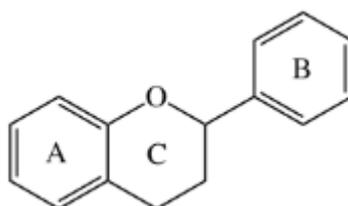
Os carotenoides são pigmentos naturais com duas subclasses principais: os carotenos e as xantofilas. Os carotenos são hidrocarbonetos altamente conjugados com um grupo final específico e suas espécies oxidadas formam o subgrupo xantofilas. Existem cerca de 600 tipos diferentes de carotenoides presentes na natureza, e os representantes mais importantes desse subgrupo são o licopeno, e o  $\beta$ -caroteno. As principais fontes de carotenoides são a batata doce, cenoura, tomate e hortelã. Já o milho, couve e espinafre são ricos em xantofilas.

Entre os polímeros fenólicos estão a lignina, classificada como um polifenol reticulado natural e principal componente da parede celular das plantas vasculares, enquanto os taninos, que são ésteres de ácido gálico, ácido elágico ou outros ácidos fenólicos e um poliol, podem ser encontrados nas sementes e na casca das uvas e em outras frutas, mas também nas folhas e cascas de madeiras. (KIRSCHWENG *et al.*, 2017).

De acordo com Majer *et al.* (2014), dentro da classe dos compostos fenólicos, os flavonóides constituem o maior grupo de antioxidantes fenólicos naturais, com mais de 6000 compostos. Podem ser encontrados na casca de uvas tintas, em frutas vermelhas como morango, amora e mirtilo, em frutas cítricas, assim como no chá verde e preto, dentre outros.

A estrutura dos flavonóides é derivada da estrutura básica do flavano (2-fenilbenzo- $\gamma$ -pirano), conforme apresentado na Figura 7.

Figura 7 – Estrutura básica do grupo flavonóide



Fonte: Kirschweng *et al.* (2017, p. 18).

O grupo flavonóide apresenta subclasses baseadas no número e posição dos grupos hidroxila no anel A, B ou C, bem como no grau de conjugação e oxidação de C. As subclasses dos flavonóides são: flavonas, isoflavonas, flavanóis, flavonóis, flavanonas, quercetinas, antocianinas e proantocianidinas. (KIRSCHWENG *et al.*, 2017).

### 3.2.2 Uso de antioxidantes naturais em embalagens ativas poliméricas

Os antioxidantes naturais são frequentemente utilizados em produtos alimentícios, porém recentemente pesquisas relacionadas à sua aplicação em embalagens ativas, para uso rotineiro em poliolefinas ou em produtos plásticos durante seu processamento e aplicação, vem crescendo exponencialmente devido às incertezas relacionadas aos antioxidantes sintéticos. No Quadro 4 é apresentado o estado da arte sobre alguns tipos de embalagens ativas produzidas com antioxidantes de origem natural.

Quadro 4 - Estado da arte sobre embalagens ativas antioxidantes

(continua)

Matriz Polimérica	Fonte do antioxidante natural / antioxidante	Matriz alimentar utilizada	Método para avaliar atividade antioxidante	Resultados	Referência
PVA	Farelo de amêndoa de cacau	Produtos Cárneos	DPPH, FRAP, Determinação de compostos fenólicos	As propriedades de espessura, gramatura, permeabilidade e propriedades óticas nas embalagens ativas não foram influenciadas pela adição do extrato do farelo de amêndoa de cacau, porém as propriedades mecânicas e a coloração da embalagem foram influenciadas.	Pereira (2017)
EVOH	Extrato de Chá Verde / Quercetina	Sardinha	DPPH	A análise de HPLC revelou que os componentes antioxidantes do extrato sofreram degradação parcial durante a extrusão. A liberação dos componentes do extrato de chá verde no simulador monitorado por HPLC mostrou que todos os compostos presentes no extrato de chá verde foram parcialmente liberados, embora a extensão e a cinética da liberação dependessem do tipo de alimento.	López-de-Dicastillo <i>et al.</i> (2011)
PEBD	Óleo essencial de cravo / $\alpha$ -tocoferol	Óleo de milho	ORAC adaptado a cromatografia líquida	Os filmes contendo $\alpha$ -tocoferol aumentaram a <i>shelf life</i> do óleo de milho em 4 semanas, mantendo a estabilidade oxidativa por longos períodos.	Graciano-Verdugo <i>et al.</i> (2010)
PEBD	Resíduo da casca de cevada / polifenóis	Carne fresca	DPPH e ABTS <sup>•+</sup>	Os resultados confirmam a eficácia da embalagem ativa de polietileno com um antioxidante natural derivado da casca de cevada para retardar o progresso da hidrólise lipídica e aumentar a estabilidade oxidativa do alimento.	Pereira de Abreu <i>et al.</i> (2011)

Matriz Polimérica	Fonte do antioxidante natural / antioxidante	Matriz alimentar utilizada	Método para avaliar atividade antioxidante	Resultados	Referência
PEAD/PEBD	Extrato de calêndula / carotenóides	Óleo de Soja	Difusão de carotenóides totais do filme no óleo de soja	O comportamento obtido no sistema de multicamada garantiu a liberação de carotenóides dos filmes nos óleos vegetais durante as etapas estudadas. Esses resultados confirmaram que os carotenóides podem ser usados como compostos ativos em dispositivos de liberação como embalagens ativas, membranas e cápsulas.	Colín-Chávez; Soto-Valdez; Peralta (2014)
Quitosana	Extrato de resíduo de blueberry e amora / antocianinas	Realizada apenas avaliação nos filmes	Compostos fenólicos totais e quantificação de antocianinas por HPLC	O bagaço de mirtilo e amora apresentaram elevado potencial antioxidante, que não foi diminuído após a produção do filme. A matriz de quitosana não foi alterada significativamente para influenciar a permeabilidade ao oxigênio e às propriedades mecânicas, enquanto a permeabilidade ao vapor de água apresentou uma pequena diminuição. A rigidez do filme aumentou com a adição de extrato.	Kurek <i>et al.</i> (2018)
Quitosana	Extrato de resíduo vitivinícola (casca de uva) / flavonóides	Morangos	Atividade de água no alimento e análise de perfil de textura	Os resultados do estudo mostraram que o tratamento de revestimento apresentou um efeito benéfico na manutenção da qualidade do morango durante todo o período de armazenamento.	Duran <i>et al.</i> (2016)
PVA	Extrato de resíduo vitivinícola (casca de uva e bagaço)/ flavonóides	Realizada apenas avaliação nos filmes	DPPH, ABTS•+ e Polifenóis totais	Os filmes obtidos a partir de resíduo de uva apresentaram maior teor de polifenóis quando comparados ao filme controle. Em relação à atividade antioxidante, observou-se que os filmes testados apresentaram maior atividade antioxidante nos testes de DPPH e ABTS•+, quando comparados ao filme controle.	Conzatti <i>et al.</i> (2019)

<b>Matriz Polimérica</b>	<b>Fonte do antioxidante natural / antioxidante</b>	<b>Matriz alimentar utilizada</b>	<b>Método para avaliar atividade antioxidante</b>	<b>Resultados</b>	<b>Referência</b>
PP	Extrato de Alecrim	Carne fresca	Avaliação sensorial de descoloração	O filme ativo contendo antioxidante natural aumentou de forma eficiente a estabilidade da carne fresca contra o processo de oxidação, apresentando potencial para aumentar o tempo de <i>shelf life</i> do produto.	Nerín <i>et al.</i> (2006)
PP	Extrato de resíduo vitivinícola (casca de uva) / flavonóides	Realizada apenas avaliação nos filmes	Quimioluminescência	As cascas de uva proporcionaram estabilização a longo prazo ao PP em condições de degradação oxidativa. Os resultados mostram que os subprodutos do processamento de vinhos têm um bom potencial para serem explorados como fonte de baixo custo de fitoquímicos de valor agregado.	Cerruti (2009)
PP	Extrato de resíduo vitivinícola (casca de uva)/ flavonóides + Extrato de folhas de oliveira / oleuropeína	Realizada apenas avaliação nos filmes	DPPH	A inclusão de Extrato de folhas de oliveira como agente ativo em filmes antioxidantes apresentou maior atividade antioxidante que o a adição de cascas de uva (resultados obtidos através da análise de DPPH).	Licciardello <i>et al.</i> (2015)

Fonte: Elaborado pela autora.

Através das referências mencionadas no quadro acima, é possível identificar que há potencial na utilização de antioxidantes de origem natural, para aplicações em filmes poliméricos.

### **3.3 Antioxidantes Provenientes de Resíduo Agroindustrial**

Uma preocupação mundial em relação aos resíduos industriais que são gerados durante o processamento de matérias-primas na indústria de alimentos tem crescido nos últimos anos. Milhões de toneladas de resíduos provenientes de atividades agroindustriais são gerados em todo o mundo e apesar do seu aproveitamento ser destinado a rações animais e disposição nos campos como forma de adubo, a maior parte ainda é descartada sem o tratamento adequado, gerando danos ambientais. Além disso, o destino destes resíduos de forma inadequada causa um déficit econômico na cadeia produtiva, pois uma grande quantidade deles possui compostos bioativos considerados fontes potenciais de antioxidantes, incluindo compostos fenólicos. (MELO *et al.*, 2011).

De acordo com Braga *et al.* (2016), o uso de resíduos agroindustriais é especialmente significativo no Brasil, pois a economia é fortemente baseada no agronegócio, representando cerca de 25% do Produto Interno Bruto (PIB). O uso de biomassa residual como fonte de compostos antioxidantes pode ser uma alternativa econômica viável, pois reduz os custos de descarte e agrega valor ao subproduto.

Resíduos de fontes agrícolas, como resíduos de casca de uva proveniente da indústria vitivinícola, mirtilo, amora, goiaba, manga, lichia, casca de cevada, amendoim, entre outros, contêm complexos de fenóis naturais, tornando-os antioxidantes potencialmente potentes em aplicações de curto e longo prazo em embalagens ativas.

Um dos principais resíduos agroindustriais gerados do Brasil são os resíduos provenientes da indústria vitivinícola, pela expressiva quantidade resultante do processamento, já que o bagaço (cascas e sementes), engaço e a borra do processo fermentativo representam cerca de 30% do volume das uvas utilizadas para a produção de vinhos e sucos. (IYER; ZHANG; TORKELSON, 2016).

### 3.3.1 Resíduo vitivinícola

De acordo com a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA (2010), a uva pertence ao gênero *Vitis*, da família *Vitaceae* e inclui-se neste gênero uvas para vinho como também uvas de mesa e uvas para a produção de passas. No Brasil a espécie mais cultivada é a *Vitis vinífera*, para a produção de vinhos finos as variedades tintas mais utilizadas são Cabernet Sauvignon, Cabernet Franc, Merlot, e Tannat, já a uva Isabel é a principal variedade rústicas de mesa, da espécie *Vitis labrusca*, também utilizada para a produção de vinhos e sucos.

A produção de vinhos e sucos gera resíduos sólidos (cascas, sementes, engaços e borras) e resíduos líquidos. Os resíduos líquidos normalmente são tratados em estação de tratamento de efluentes, porém o resíduo sólido ainda não possui uma disposição adequada, tornando-se um passivo ambiental. (IYER; ZHANG; TORKELSON, 2016).

Segundo Teixeira *et al.* (2014), o bagaço de uva, uma mistura principalmente de casca de uva e sementes, é um dos subprodutos mais abundantes do processo de vinificação e apresenta problemas de armazenamento, transformação ou eliminação, tanto do ponto de vista ecológico quanto econômico. No entanto, pode ser considerado como uma fonte de baixo custo de antioxidantes naturais.

De acordo com Fontana, Antonioli e Bottini (2013), apenas uma pequena parte do resíduo sólido é reaproveitado, sendo utilizado na fabricação de grapa, um tipo de destilado, ou em ração para animais e adubo orgânico. No entanto, estudos comprovam que a utilização do resíduo vitivinícola sólido como adubo orgânico, pode influenciar negativamente no processo germinativo de plantas devido à presença de compostos fenólicos. A utilização do resíduo em rações animais também apresenta desvantagens, pois a lignina presente inibe a atuação de enzimas celulósicas e proteolíticas, retardando o processo digestivo.

O bagaço, composto por cascas e sementes, que representa a maior parte do resíduo sólido do processo, é obtido a partir do desengace, processo de separação das uvas do cacho e posterior esmagamento, onde todo o conteúdo da fruta é separado da casca e o mosto é obtido. Os compostos fenólicos são transferidos da uva para o mosto durante a maceração, porém o conteúdo de compostos fenólicos que permanece na casca ainda é elevado quando comparado aos compostos antioxidantes de outras frutas. (IYER; ZHANG; TORKELSON, 2016).

### 3.3.1.1 Compostos antioxidantes do resíduo vitivinícola e métodos de extração

Compostos fenólicos pertencentes aos flavonóides como os flavanóis, flavonóis e antocianinas são os compostos mais abundantes presentes na casca de uvas, enquanto as sementes de uva são ricas em flavan-3-ol (catequinas).

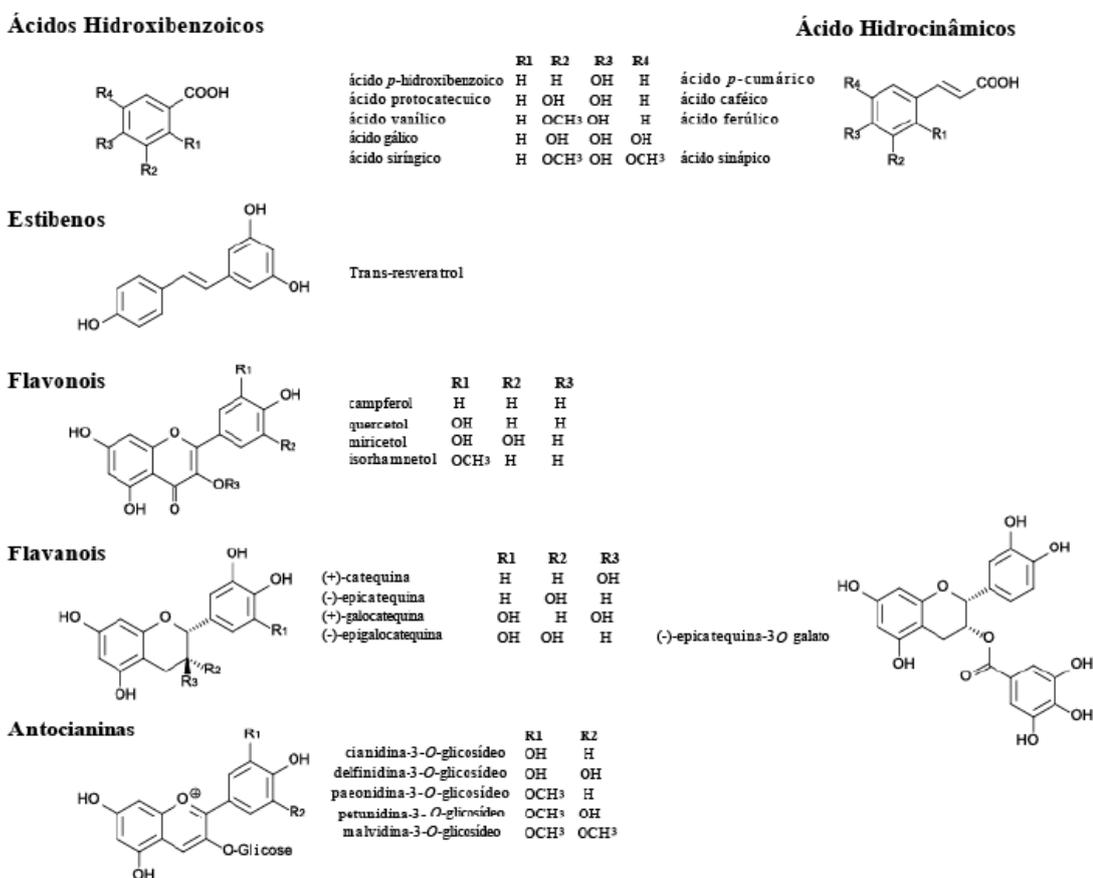
As antocianinas pertencem a classe dos flavonóides, são pigmentos azuis, vermelhos ou roxos encontrados nas plantas, especialmente flores, frutas e tubérculos, que em condições ácidas aparecem como pigmento vermelho e em condições alcalinas como pigmento azul. A estabilidade das antocianinas depende do pH, luz, temperatura e de sua estrutura. Os pigmentos coloridos da antocianina são considerados fortes antioxidantes. (SELANI *et al.*, 2011) e (KHOO *et al.*, 2017).

A casca da uva possui altos níveis de antocianinas, que possuem propriedades antioxidantes, principalmente de compostos oligoméricos e poliméricos. Tais compostos podem trazer propriedades desejadas em compósitos como estabilidade térmica, capacidade e propriedades biocidas e, portanto, diminuir sua degradação a microorganismos e radiação UV, estendendo assim a vida útil de compósitos poliméricos. (BERGER, *et al.*, 2020).

O extrato de resíduos da uva das variedades Isabel e Niágara, apresentaram quantidades consideráveis de compostos fenólicos totais, contendo os flavonóides catequina e epicatequina como compostos principais. Além disso, os extratos de ambas as variedades apresentaram alta atividade antioxidante *in vitro*, conforme determinado pelos métodos de DPPH (2,2- Diphenyl- 1-picrylhydryzyl) e pela inibição da peroxidação lipídica. (LORRAIN *et al.*, 2013).

A Figura 8 mostra algumas estruturas químicas pertencentes a compostos fenólicos identificados no resíduo vitivinícola.

Figura 8 - Estrutura química de alguns compostos fenólicos encontrados no resíduo vitivinícola



Fonte: Adaptado de Lorrain *et al.* (2013, p. 1078).

Conforme Lorrain *et al.* (2013), para a utilização dos antioxidantes naturais presentes no resíduo vitivinícola, é necessário realizar um processo de extração. A extração de componentes funcionais de materiais vegetais é um processo importante e diferentes técnicas estão sendo estudadas com o objetivo de aumentar a eficiência e qualidade das extrações de compostos fenólicos.

Os métodos de extração podem ser de diferentes tipos, no entanto, a técnica mais comum para a extração de compostos fenólicos de bagaço de uvas é a extração sólido-líquido. Os principais parâmetros de extração considerados são o pré-tratamento da amostra (secagem, liofilização, trituração), solvente, razão solvente-sólido, modo de extração (agitação, ultrassom, micro-ondas), temperatura e tempo. (JARA-PALACIOS, 2019).

Alguns trabalhos sobre a extração fenólica de resíduo vitivinícola encontrados na literatura foram resumidos no Quadro 5.

Quadro 5 - Extração fenólica de amostras de resíduo vitivinícola

Amostra	Pré-tratamento	Solvente	Método de Extração	Referência
Resíduo de uvas vermelhas ( <i>Vitis vinifera</i> cv. Syrah)	O resíduo foi centrifugado e a fase sólida foi seca a 40°C por 48 h em um forno, moída e peneirada.	Etanol 75% (ácido clorídrico a 1% em água) 1:10 (p / v).	- Foi aplicada uma extração assistida por micro-ondas com potência de irradiação de 200 W por 17 min.  - A mistura foi agitada a 40°C por 24h.	Pérez-Serradilla e Luque De Castro (2011)
Resíduo de uvas vermelhas (híbridas <i>Vitis labrusca</i> : BRS Violeta e BRS Lorena)	Liofilização por 48h.	Uma amostra de 0,25g foi extraída com 50mL de metanol/água/ácido fórmico (50:48,5:1,5, v/v/v).	A mistura foi colocada em banho ultrassônico por 2 min e centrifugada a 5000xg a 5°C por 5 min.	Teixeira <i>et al.</i> (2014)
Resíduo de uvas vermelhas (variedade não mencionada)	O resíduo foi seco em uma câmara climática a 40°C, moído e peneiradas (tamanho de partícula: 100-300 µm).	Uma amostra de 1g foi extraída com 25 mL de etanol/água (1:1).	A mistura foi colocada em um banho de ultrassom.	Jiménez <i>et al.</i> (2014)
Resíduo de uvas brancas ( <i>Vitis labrusca</i> cv. Niagara)	Liofilização	Uma amostra de 1g foi homogeneizada com 3mL de água pura.	A mistura foi agitada a 150 rpm durante a noite em temperatura ambiente.	Tsukada <i>et al.</i> (2016)
Resíduo de uvas vermelhas ( <i>Vitis vinifera</i> cv. Pinot noir)	O resíduo foi seco em estufa de circulação de ar por 12 horas a 50°C e moído posteriormente.	Uma amostra de 20g foi homogeneizada com 150 mL de etanol/água/ácido fórmico (50: 48,5: 1,5, v / v).	A mistura foi colocada em um liquidificador por 2 min e centrifugada a 2500xg por 15 min.	Reis <i>et al.</i> (2016)
Resíduo de uvas vermelhas (mistura de <i>Vitis vinifera</i> cv. Cabernet Sauvignon 60%, Merlot 30% e Cabernet Franc 10%).	O resíduo foi seco em estufa a 40°C por 48h e posteriormente moído e peneiradas (granulometria: menor que 0,6 mm).	O resíduo seco foi misturado com 50 mL de solução aquosa de etanol.	-A mistura foi colocada em um sistema de banho ultrassônico e centrifugada a 12.000 rpm por 10 min.  - Extração convencional com solvente: maceração.	Tao <i>et al.</i> (2014)

Fonte: Elaborado pela autora.

Os estudos apresentados demonstram que em relação ao pré-tratamento a técnica mais utilizada é a secagem a 40°C ou 50°C em um forno ou a liofilização,

durante 24 ou 48h. Como pode ser observado no Quadro 5, o etanol apresenta-se como o solvente mais utilizado, misturado com água em diferentes proporções. Em solução aquosa, as antocianinas são encontradas em várias formas químicas com diferentes propriedades cromáticas cujo equilíbrio depende do pH. A acidificação do solvente é aplicada para obter a forma de cátion flavílium (cor vermelha), que é estável em um meio altamente ácido. Água pura e metanol também são utilizados, embora esses solventes apresentem rendimento de extração inferior as misturas de etanol e água. (JARA-PALACIOS, 2019).

## 4 MATERIAIS E METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais utilizados no presente trabalho descrevem os detalhes das etapas envolvidas: extração dos antioxidantes do resíduo vitivinícola, caracterização do extrato, produção e caracterização das embalagens ativas de PEBD.

### 4.1 Materiais

As embalagens ativas antioxidantes foram produzidas a partir de antioxidantes naturais provenientes de um resíduo agroindustrial e um antioxidante sintético. O resíduo vitivinícola (cascas e sementes) foi fornecido por uma vinícola de pequeno porte da cidade de Bento Gonçalves-RS, na qual utilizam a espécie *Vitis labrusca Isabella*, conhecida como uva Isabel. O antioxidante sintético utilizado foi o BHT [2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methylphenol], da Adicel.

A matriz polimérica selecionada para produção das embalagens ativas antioxidantes foi um PEBD, comumente utilizado para extrusão de filmes tubulares para embalagens alimentícias. A amostra de PEBD foi fornecida por uma empresa petroquímica localizada no estado do Rio Grande do Sul. As principais propriedades do PEBD utilizado no estudo estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades da matriz polimérica utilizada no estudo.

Amostra	Tecnologia	Índice de Fluidez (g.10min <sup>-1</sup> ) – 190°C/2,16kg	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Aplicação
PEBD	Alta pressão tubular	2,7	0,923	Filmes para uso geral, filmes técnicos para empacotamento automático

Fonte: Elaborado pela autora.

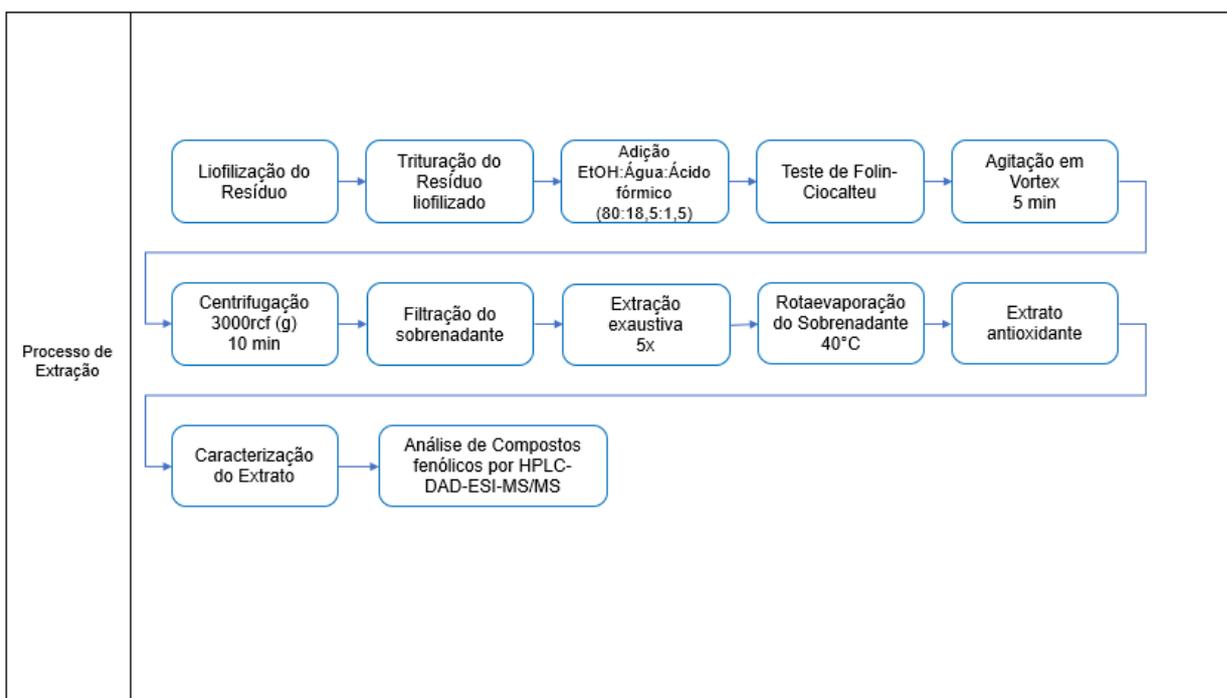
A resina escolhida trata-se de um homopolímero de etileno, sem a presença de aditivos antioxidantes, e é obtido pelo processo de alta pressão tubular o qual não utiliza catalisador por ser um processo de polimerização em alta pressão, somente iniciador peróxido.

Sua especificação técnica descreve algumas propriedades termo-mecânicas, dentre estas se destaca a temperatura máxima de processamento, onde se recomenda o uso de temperaturas até 230°C. Temperaturas muito altas não são recomendadas devido à ausência de antioxidantes secundários.

## 4.2 Metodologia

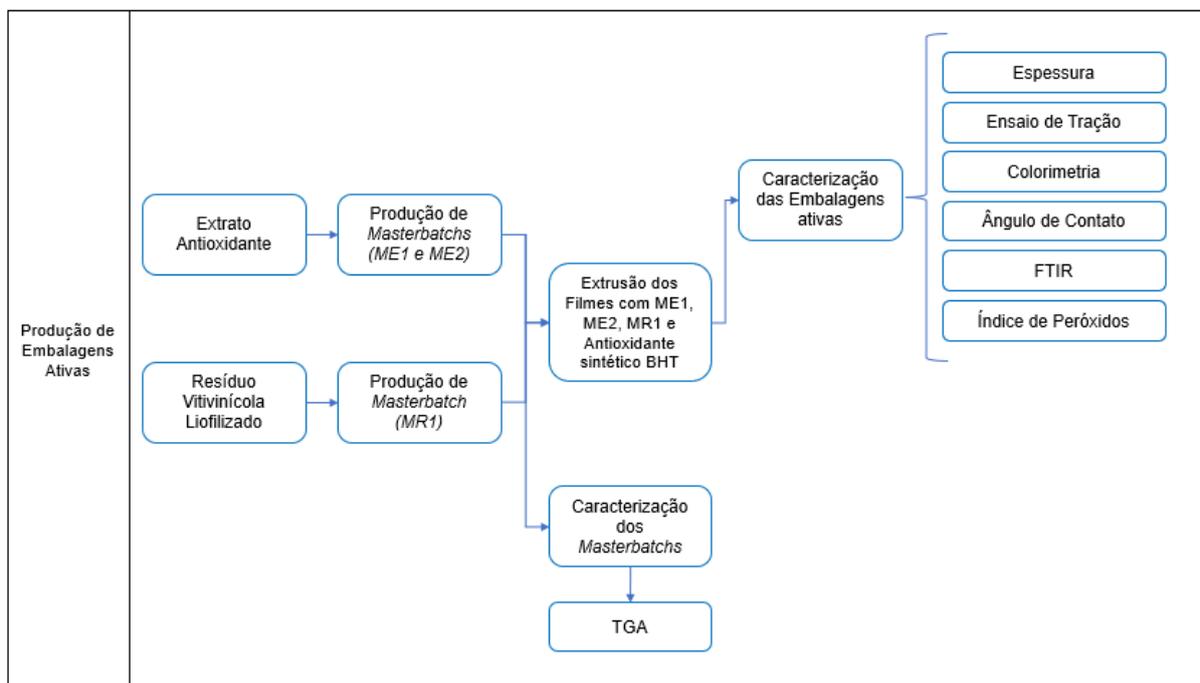
O procedimento experimental para o processo de extração do composto ativo, produção e caracterização das embalagens ativas utilizado no presente trabalho, está representado esquematicamente na Figura 9 e Figura 10.

Figura 9 - Diagrama representativo do procedimento experimental de extração



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 - Diagrama representativo do procedimento experimental de produção das embalagens ativas

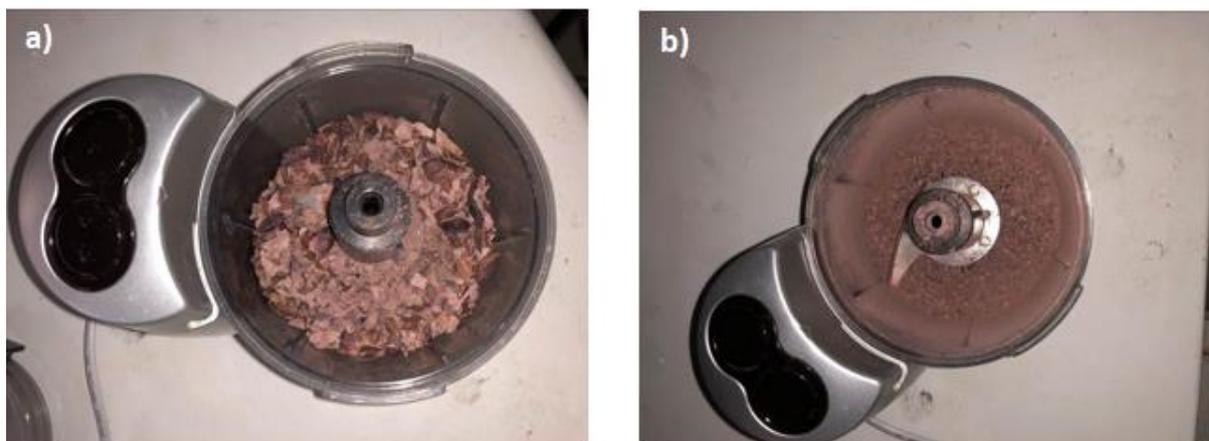


Fonte: Elaborado pela autora.

#### 4.2.1 Processo de Extração exaustiva de compostos fenólicos no Resíduo vitivinícola

Com o objetivo de estabilizar e evitar a oxidação dos compostos fenólicos presentes no resíduo vitivinícola, foi realizado um pré-tratamento do resíduo, no qual primeiramente este foi congelado em ultrafreezer (-80°C) e, posteriormente liofilizado, no equipamento Liobras modelo L101 e armazenado ao abrigo da luz embalado à vácuo, conforme descrito na metodologia proposta por Jara-Palcios (2019) e Romero-Díez *et al.* (2018). O resíduo vitivinícola liofilizado, passou por um processo de trituração a fim de reduzir o tamanho das cascas e aumentar a superfície de contato para extração sólido-líquido, conforme apresentado na Figura 11.

Figura 11 - Imagens do processo de Trituração do Resíduo Vitivinícola liofilizado (a) antes e (b) após moagem



Fonte: Elaborado pela autora.

Inicialmente a amostra do resíduo vitivinícola liofilizado foi submetida ao teste de Folin-Ciocalteu de forma qualitativa, também conhecido como teste de fenóis totais de acordo com Rufino *et al.* (2007), com o objetivo de determinar o número de ciclos de extração necessários para a extração dos compostos fenólicos.

As extrações e teste de Folin-Ciocalteu foram realizadas seguindo o Protocolo de Extrações Exaustivas de Compostos Fenólicos padrão utilizado no ICTA (Instituto de Ciência e Tecnologia de Alimentos) – UFRGS. (RODRIGUES; MARIUTTI; MERCADANTE, 2013).

Foram adicionados 0,5 g de amostra em 6 tubos de ensaio. Foram adicionados em 3 tubos de ensaio contendo a amostra, 10 mL de Etanol / H<sub>2</sub>O (80 / 18,5 v.v<sup>-1</sup>) acidificado com 1,5% de ácido Fórmico e nos outros 3 tubos foram adicionados 10 mL de Metanol / H<sub>2</sub>O (80 / 20 v.v<sup>-1</sup>) acidificado com 0,35% de ácido Fórmico. Os tubos foram colocados em um agitador Vortex da V.E.L.P, modelo ZX3, por 5 minutos, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Pesagem, adição de solvente e agitação para extração exaustiva e teste de Folin-Ciocalteu



Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras foram centrifugadas, em uma centrífuga de alta velocidade (Hitachi modelo CR 21GIII), durante 5 minutos a temperatura de 4°C. Um dos tubos contendo extrato etanólico e metanólico foram utilizados como controle para o teste de Folin-Ciocalteu. Para estas amostras, 1 mL do sobrenadante foi inserido em outro tubo de ensaio, no qual foram adicionados 9 mL de H<sub>2</sub>O e 1 mL do reagente Folin-Ciocalteu. O conjunto foi agitado e reservado por 4 min. Após o tempo determinado, foram adicionados 10 mL de uma solução aquosa de 7% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Estes tubos de ensaio foram considerados as amostras controle (número 1) para extração exaustiva com etanol e metanol. As amostras controles apresentaram coloração azul escura, considerada positiva para compostos fenólicos.

O processo de extração e avaliação da presença de compostos fenólicos pela reação com o reagente Folin-Ciocalteu foi conduzido até o extrato produto não gerar mais coloração azul (teste negativo).

Conforme Figura 13 e Figura 14, o teste de Folin-Ciocalteu apresentou teste negativo na 5ª extração para ambas as amostras, indicando que para obter a maior quantidade de compostos fenólicos seriam necessárias 5 extrações consecutivas.

Figura 13 – Teste qualitativo de Folin-Ciocalteu para extração com Metanol



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 14 – Teste qualitativo de Folin-Ciocalteu para extração com Etanol



Fonte: Elaborado pela autora.

Ao final do processo de extração exaustiva, os sobrenadantes passaram pela etapa de eliminação do solvente usando um evaporador rotatório à vácuo (New Lab – NL85-01), em 40°C e 60 rpm, ao abrigo da luz. As amostras foram coletadas em frascos âmbar e armazenadas em baixa temperatura, até a realização da análise cromatográfica.

Para obtenção do extrato rico em antioxidantes, o procedimento de extração exaustiva também foi realizado, porém, utilizando uma maior quantidade de amostra. Foram pesadas 50g de amostra, em um recipiente próprio para centrifugação. Após a pesagem, foi iniciado o processo de extração sólido-líquido, no qual foram adicionados

a amostra, 250 mL de Etanol / H<sub>2</sub>O (80 / 18,5 v.v) acidificado com 1,5% de ácido Fórmico.

O recipiente com a amostra e solvente para extração foi colocado em um Agitador Vortex (V.E.L.P, modelo ZX3), no qual a amostra foi agitada durante 5 minutos. Em seguida o recipiente foi inserido em uma centrífuga de alta velocidade refrigerada (Hitachi modelo CR 21GIII), em uma velocidade de 3000 rcf (g), durante 10 min, conforme adaptação da metodologia descrita por Selani *et al.* (2011). Nas Figura 15 e Figura 16 estão representados o procedimento de agitação e amostra após centrifugação respectivamente.

Figura 15 – Mistura em Agitador Vortex



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 16 – Amostras após centrifugação.



Fonte: Elaborado pela autora.

O sobrenadante a cada etapa do processo de extração exaustiva foi recolhido em frasco âmbar. Ao resíduo precipitado durante a centrifugação, foram adicionados novamente 250 mL da solução de etanol acidificada e em seguida foram realizados novamente os processos de agitação, centrifugação e recolhimento do sobrenadante. Este procedimento foi realizado 5 vezes, seguindo o resultado do teste de Folin-Ciocalteu.

O sobrenadante foi concentrado em um evaporador rotatório à vácuo a 40°C, até que todo o solvente fosse evaporado e apenas o extrato antioxidante permanecesse no balão de vidro, adaptando a metodologia de Selani *et al.* (2011) e Lorrain *et al.* (2013). O extrato antioxidante foi congelado em freezer a temperatura de -18 °C e liofilizado para remoção da água da extração. Após liofilizado, o extrato foi mantido em frasco âmbar em freezer -18°C, até a sua utilização na preparação das embalagens ativas.

#### 4.2.2 Caracterização do extrato antioxidante proveniente do resíduo vitivinícola

Os procedimentos experimentais utilizados para caracterização dos compostos fenólicos, atividade antioxidante e características do extrato vitivinícola serão descritos nos tópicos abaixo.

##### 4.2.2.1 Identificação e Quantificação de Compostos fenólicos por HPLC-DAD-ESI-MS/MS (*High Performance Liquid Chromatography*)

A análise dos compostos fenólicos do extrato do resíduo vitivinícola foi realizada no equipamento HPLC (*High Performance Liquid Chromatography*), Shimadzu (Quioto, Japão), o qual possui um detector de arranjo de diodos (DAD) e está conectado ao espectrômetro de massas (Bruker Daltonics, modelo micrOTOF-Q III).

A análise foi realizada de acordo com metodologia de compostos fenólicos proposta por Rodrigues, Mariutti e Mercadante (2013), utilizando uma coluna cromatográfica Phenomex Synergi C18 4 µm, 250 mm x 4,6 mm, com fluxo de 0,7 L.min<sup>-1</sup> e temperatura de forno de 35°C.

A fase móvel utilizada em gradiente linear consistia em água + 0,1% de ácido fórmico (fase móvel A) e acetonitrila + 0,1% de ácido fórmico (fase móvel B). Os

espectros foram obtidos nos comprimentos de onda de 280 nm, 320nm, 360nm e 520nm.

Após a separação dos compostos fenólicos no LC, para a sua identificação o eluato da coluna foi dividido utilizando uma conexão "T", na qual 0,35 mL.min<sup>-1</sup> do fluxo seguiu para o MS. A fonte ESI foi operada nos modos negativo e positivo de ionização, faixa de varredura (scan range) de m/z 50 a 1000, voltagem do capilar de 4000 Volts, temperatura e fluxo do gás (N<sub>2</sub>) secante de 310 °C e 8 L.min<sup>-1</sup>, pressão do gás nebulizador de 4 bar. Os compostos fenólicos foram identificados através da interpretação manual de acordo com os parâmetros de ordem de eluição na coluna C18, características de absorção de UV-VIS, massa exata e padrão de fragmentação em comparação com os padrões analisados nas mesmas condições e dados disponíveis na literatura.

As quantificações dos compostos fenólicos foram realizadas utilizando as curvas analíticas de 6 padrões de fenólicos (ácido gálico, ácido cafeico, catequina, epicatequina, cianidina e quercetina).

#### 4.2.3 Produção de *Masterbatches*

Os antioxidantes adicionados no polímero por processamento de *masterbatch* têm uma interação mais forte com a matriz, portanto, uma difusão mais lenta, em comparação com as moléculas que são dispersas na superfície do filme por processos de recobrimento / coaching. (LICCIARDELLO *et al.*, 2015).

Para mistura do extrato antioxidante com a matriz polimérica, primeiramente foram produzidos *masterbatches* na extrusora Haake Rheomix OS – Thermo Scientific, com PEBD e extrato do resíduo vitivinícola em duas concentrações diferentes, e PEBD com o resíduo vitivinícola liofilizado.

Um PEAD graftizado com anidrido maleico, Polybond 3009 da Addivant, foi utilizado como agente compatibilizante de forma a reduzir a energia interfacial entre os aditivos e a matriz polimérica e melhorar sua dispersão. (KIRSCHWENG *et al.*, 2017). Na Tabela 2 estão descritas as formulações dos *masterbatches* produzidos com agente compatibilizante.

Tabela 2 - Formulações dos *masterbatches*

Formulação	PEBD	Extrato antioxidante	Resíduo vitivinícola	PEgAm
	(%)	natural (%)	liofilizado (%)	(%)
ME 1	83	12	0	5
ME 2	90	5	0	5
MR1	90	0	5	5

Fonte: Elaborado pela autora.

O PEBD e agente compatibilizante foram adicionados primeiramente na Haake, e processados por 4 minutos à 160°C tempo em que apresentou diminuição de torque e o material estava fundido, e após foram adicionados os antioxidantes para mistura até completar 5 minutos.

A formulação ME1 foi preparada em duas etapas, na qual primeiramente 70% de PEBD foram misturados com 30% do extrato antioxidante natural na Haake. Por apresentar um aspecto pegajoso e muito concentrado, esta primeira formulação foi diluída na Haake e adicionado PEgAM, resultando em ME1.

#### 4.2.4 Caracterização dos *Masterbatches* e resíduo vitivinícola

Os *masterbatches* produzidos na Haake, o resíduo vitivinícola liofilizado (antes da extração) e o polímero puro, foram analisados de forma a investigar a sua estabilidade térmica. Estes foram caracterizados através de análise termogravimétrica.

##### 4.2.4.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada em um analisador TGA (TA Instruments, modelo Q50). O procedimento foi realizado de acordo com a norma ASTM E1131 (2020). Aproximadamente 10 mg de amostra foram pesados em um cadinho de platina, e inseridas no porta amostras do equipamento, o qual transportou a amostra até a célula de carga com posterior fechamento do forno. As amostras foram submetidas a uma rampa de temperatura a partir de 20°C até 940°C em uma taxa de 20°C.min<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 90 mL.min<sup>-1</sup>.

As curvas termogravimétricas foram plotadas utilizando o software OriginPro 2021, versão 9.8.

#### 4.2.5 Produção de Embalagens ativas

Para a produção das embalagens ativas, os *masterbatches* foram adicionados ao PEBD. O *masterbatch* e o PEBD foram pesados em balança analítica e semi-analítica, respectivamente, e a mistura dos componentes foi feita de forma manual. Após mistura, foi realizada a extrusão dos filmes, com ~40 µm de espessura, em uma extrusora AX Plásticos - Mini Extrusora AX DR 16:40, dupla rosca contra-rotante, com diâmetro de 16mm L/D40, representada na Figura 17.

Figura 17 - Extrusão da amostra 100% PEBD puro



Fonte: Elaborado pela autora.

Primeiramente foram realizados testes iniciais com o polímero puro, para determinar qual a melhor relação entre pressão de massa, rotação do dosador e da rosca, e foram determinadas as melhores condições para extrusão das embalagens ativas. A extrusão foi realizada com faixas de temperatura entre 140 e 185°C para produzir as embalagens ativas e filme controle, conforme Tabela 3.

Tabela 3 - Temperaturas das zonas de aquecimento da extrusora

Zona de Aquecimento da Extrusora	Temperatura (°C)
Zona 1	140
Zona 2	150
Zona 3	160
Zona 4	160
Zona 5	165
Zona 6	170
Zona 7	180
Zona 8	180
Zona 9	185

Fonte: Elaborado pela autora.

A pressão de massa utilizada foi de 59 bar, e as rotações do alimentador e da rosca foram de 12,6 rpm e 12,1 rpm, respectivamente. Com base na literatura descrita por Martins *et al.* (2018), Chen *et al.* (2019), Duran *et al.* (2016), López de Dicastillo *et al.* (2011) e Ambrogi *et al.* (2011), diferentes percentuais em massa (w/w%) de extratos antioxidantes naturais e sintéticos podem ser adicionados em materiais poliméricos na produção de embalagens ativas, seja pelo método de extrusão ou *coating*, e as faixas mais comuns de adição destes antioxidantes encontram-se entre 0,5% e 8%. Para produção das embalagens ativas, foram preparadas formulações com PEBD e 5% w/w dos *masterbatches* produzidos anteriormente.

Para fins comparativos foram extrudadas nas mesmas condições experimentais uma amostra de referência apenas com PEBD, amostra com antioxidantes sintético nas mesmas proporções, amostras com *masterbatches* de extrato antioxidante e resíduo liofilizado, e amostra apenas com o resíduo vitivinícola liofilizado. Na Tabela 4 estão representadas a identificação e descrição das amostras de embalagens ativas produzidas.

Tabela 4 - Formulações das embalagens ativas

Formulação	PEBD (%)	ME1 (%)	ME2 (%)	MR1 (%)	BHT (%)	Resíduo Liofilizado (%)
PEBD	100	-	-	-	-	-
FE1	95	5	-	-	-	-
FE2	95	-	5	-	-	-
FE3	95	-	-	-	5	-
FE4	95	-	-	5	-	-
FE5*	95	-	-	-	-	5

\*Não foi possível coletar amostra da formulação FE5, devido à instabilidade e rompimento do balão. As partículas do resíduo liofilizado puro não homogeneizaram com o PEBD.

FE1- Formulação 1 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante mais concentrado.

FE2 - Formulação 2 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante menos concentrado.

FE3 - Formulação 3 com PEBD e antioxidante sintético BHT.

FE4 - Formulação 4 com PEBD e *masterbatch* com resíduo liofilizado.

Fonte: Elaborado pela autora.

Após produção dos filmes para as embalagens ativas, estes foram armazenados em embalagens escuras, a fim de evitar a degradação dos antioxidantes contidos no filme pelo contato com a radiação UV.

#### 4.2.6 Caracterização das Embalagens ativas

As embalagens ativas foram submetidas a diferentes testes a fim de caracterizá-las quanto as propriedades físicas de superfície (colorimetria, óticas, ângulo de contato), FTIR, mecânicas, térmicas e propriedades antioxidantes. As análises foram realizadas no LAPOL – UFRGS e laboratórios do ICTA-UFRGS.

##### 4.2.6.1 Espessura em filmes

Para determinação da espessura nos filmes, antes da execução do ensaio foram cortadas tiras na direção transversal de cada uma das amostras. A análise foi realizada com base na metodologia da norma ASTM D6988, no espessímetro Mainard, modelo M-73010.

A espessura das amostras em  $\mu\text{m}$  foi obtida através do cálculo da média aritmética de 8 leituras, ao longo do corpo de prova na direção transversal da máquina.

#### 4.2.6.2 Ensaio de Tração

O ensaio de tração nas embalagens ativas, foi realizado de acordo com a norma ASTM D882, no dinamômetro Emik, modelo 23-5D, e com uma célula de carga de 5kN. As propriedades de tração são utilizadas para identificação e caracterização de filmes flexíveis, com aplicação no desenvolvimento, especificação e na avaliação da qualidade destes materiais. As propriedades de tração de um filme flexível dependem do material (tipo de polímero, aditivação, composição da estrutura de filmes multicamadas e composição de blendas), espessura, condições de extrusão do filme, o grau de orientação, e com relação ao ensaio, as dimensões do corpo-de-prova, velocidade de tração, forma de fixação dos corpos-de-prova, distância entre as garras e maneira de medir a deformação. (ASTM D882, 2018).

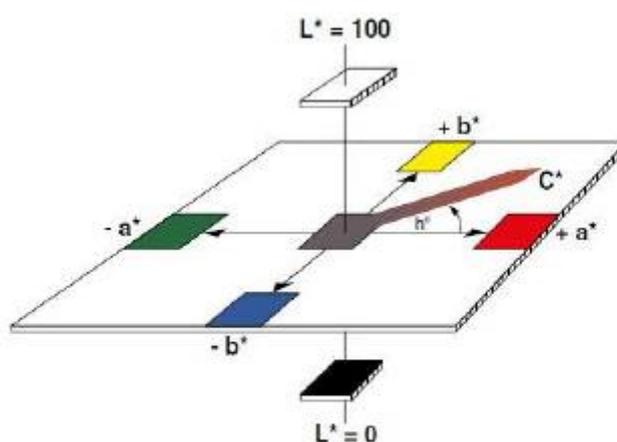
Para realização do ensaio, os corpos de prova das formulações de embalagens ativas foram preparados com as dimensões de 25,4 mm de largura x 150 mm de comprimento. A espessura os corpos de prova foram medidas, em um espessímetro Mainard (modelo M-73010), em 3 pontos distintos. Os corpos de prova foram colocados nas garras de fixação por pressão, com uma distância entre as garras de 50 mm, e foram submetidos a uma taxa de deformação de 10 mm/mm.min, a uma velocidade 500 mm/min. A partir do deslocamento da garra móvel, o gráfico de tensão x deformação foi obtido. A análise foi realizada em 5 corpos de prova. As propriedades obtidas foram: Módulo de Young, tensão no escoamento, alongamento e tensão na ruptura.

Com os resultados obtidos no ensaio, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), através de um delineamento inteiramente casualizado e ao Teste de Tukey (significativo ao nível de 5% de probabilidade), para verificar a existência de diferenças entre as médias dos tratamentos, utilizando o software Statgraphics Centurion, versão 16.103.

#### 4.2.6.3 Colorimetria

Para avaliação das propriedades colorimétricas dos filmes das embalagens ativas, foi realizada a análise de cor em um espectrofotômetro portátil Spectro-Guide (marca BYK, modelo Sphere Gloss). As análises foram realizadas utilizando o sistema de cores CIELAB, da Comissão Internacional de Iluminação. No sistema CIELab as cores podem ser decompostas em 3 parâmetros ortogonais independentes,  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , conforme Figura 18. (JU et al., 2021).

Figura 18 - Representação do espaço cromático CIELab de cores



Fonte: ISO/CIE 11664-4 (2019).

A leitura de  $a^*$  mostra a variação da coloração verde (-a) para o vermelho (+a),  $b^*$  está relacionado com as mudanças da coloração de azul (-b) para amarelo (+b) e  $L^*$  representa a luminosidade, na qual valores (0) é preto até valores (100) para branco. As leituras foram realizadas em triplicata, utilizando um fundo branco.

#### 4.2.6.4 Ângulo de Contato

De maneira a investigar o efeito da presença dos compostos fenólicos, sobre a polaridade de superfície dos filmes, as formulações de embalagens ativas foram submetidas à análise de ângulo de contato. Para fins comparativos, também foi realizada a análise de ângulo de contato para o PEBD.

As análises de ângulo de contato foram realizadas de acordo com a norma ASTM D7334, que tem como princípio a goniometria, que envolve a observação de

uma gota sésil do líquido de teste em um substrato sólido. Utilizou-se como líquido teste água destilada, e a aquisição das imagens foi realizada através de um microscópio óptico digital.

Os cálculos do ângulo de contato ( $\theta$ ) foram obtidos através pelo software SurfTens, com base na Equação 5.

$$\tan \frac{\theta}{2} = \frac{2h}{D} \quad (5)$$

Onde:  $h$  é a altura da gota e  $D$  é o diâmetro.

Foram realizadas medidas de ângulo de contato em 10 regiões diferentes do filme, com 3s após o derramamento da gota e 3 minutos.

Com os resultados obtidos no ensaio, foi realizada a Análise de Variância (ANOVA), através de um delineamento inteiramente casualizado e ao Teste de Tukey (significativo ao nível de 5% de probabilidade), para verificar a existência de diferenças entre as leituras, utilizando o software Statgraphics Centurion, versão 16.103.

#### 4.2.6.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para a investigação da natureza das espécies de superfície das amostras de filme produzidas. Foram coletados espectros no modo H-ATR (Horizontal Attenuated Total Reflectance Accessory) de acordo com a norma ASTM E1252 (2021).

As análises no modo transmissão foram realizadas em um espectrofotômetro FTIR da Perkin Elmer (modelo Spectrum 1000). Os espectros foram coletados com 32 varreduras e com uma resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ , 32 scans e comprimento de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$ . Com os resultados obtidos, foram plotados os espectros utilizando o software OriginPro 2021, versão 9.8.

#### 4.2.6.6 Índice de Peróxidos e Atividade Antioxidante das embalagens ativas

A análise de índice de peróxidos (IP) é um indicador do grau de oxidação de óleos ou gorduras, no estágio inicial do processo de oxidação, onde a presença desta substância é o indício de que a deterioração do sabor e do odor foi iniciada. O método

determina todas as substâncias em miliequivalentes de peróxidos por 1000g, que oxidam o iodeto de potássio nas condições da análise. A análise foi realizada com o objetivo de verificar qual a influência da utilização de embalagens ativas com diferentes tipos de antioxidantes, na oxidação de um alimento, neste caso foi utilizado o óleo de girassol *in natura*.

A análise de índice de peróxidos foi realizada conforme metodologia da IUPAC (1987), também referenciada pelas Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008). Primeiramente foram selecionadas as formulações que seriam submetidas ao teste, devido ao espaço na câmara UV e disponibilidade de reagentes. As formulações selecionadas foram PEBD, FE1 e FE3, para realização de um comparativo entre uso de antioxidantes naturais x sintéticos em embalagens ativas. Uma amostra de óleo de girassol *in natura*, colocada em placa de Petri e sem embalagem também foi analisada.

As amostras de filmes foram cortadas nas dimensões de 10cm x 10cm. Os filmes foram dobrados e selados termicamente nas extremidades, deixando um dos lados aberto. Foram inseridos nos sachês 8 mL de óleo de girassol *in natura*, produzido sem a adição de antioxidantes e posteriormente os sachês foram selados na extremidade aberta. Os sachês foram distribuídos na câmara de radiação UV, nas condições de teste acelerado (radiação UV intensidade 4000–5000 lux, 40°C de temperatura e 50% de umidade).

A Figura 19 demonstra como os sachês foram preparados antes de serem colocados na câmara UV para análise de Índice de Peróxidos.

Figura 19 – Preparação de sachês e óleo sem embalagem



Fonte: Elaborado pela autora.

Após a preparação da quantidade necessária para avaliação em 7 dias diferentes e leitura no dia zero, os sachês foram acomodados na câmara de mistura, conforme Figura 20.

Figura 20 – Sachês e óleo *in natura* inseridos na câmara de radiação UV



Fonte: Elaborado pela autora.

Para realização das leituras foram pesados 5,0 g das amostras de óleo retiradas dos sachês, em erlenmeyer de 250mL e adicionados 30mL de uma solução de ácido acético:clorofórmio (3:2). A mistura foi agitada até a dissolução da amostra e, posteriormente foram adicionados 0,5mL de uma solução saturada de iodeto de potássio, 30mL de água destilada e 1,0 mL de solução aquosa de amido a 1%. A mistura foi titulada com solução de tiosulfato de sódio 0,1N, até o desaparecimento da cor azul. Os ensaios foram realizados em triplicata. Paralelamente foi conduzido um ensaio como branco, sem a amostra de óleo. Para realização da análise de índice de peróxidos, periodicamente os sachês foram retirados da câmara para análise do óleo após 2, 5, 7, 10, 12, 17 e 20 dias.

Para o cálculo do índice de peróxidos, reportado em meq/1000g de amostra, foi utilizada a Equação 7.

$$\frac{m_{\text{equivalente}}}{1000 \text{ g de amostra}} = (A - B) \times N \times f \times \frac{1000}{P} \quad (7)$$

Onde:

A = volume em mL da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_3$  gasta para a amostra;

B = volume em mL da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_3$  gasta para o branco;

N = normalidade da solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_2\text{O}_3$ ;

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

P = peso em grama da amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

De acordo com a metodologia proposta no capítulo anterior, foram realizadas análises e interpretações dos resultados obtidos, para devida compreensão deste estudo.

### 5.1 Caracterização do extrato antioxidante

Os resultados e discussões referentes as análises no extrato antioxidante obtido são representados nos tópicos a seguir.

#### 5.1.1 Determinação de Compostos fenólicos por HPLC-DAD-ESI-MS/MS

Os compostos fenólicos do resíduo vitivinícola, foram determinados por HPLC-DAD-MS. A identificação dos compostos fenólicos considerou as informações combinadas de eluição cromatográfica em coluna C18, características de absorção no UV-Vis e os dados dos espectros de massa. Essas informações foram comparadas com padrões e com dados disponíveis na literatura de Dal Magro *et al.* (2016) e Goufo, Singh e Cortez (2020).

No APÊNDICE A e APÊNDICE B, estão apresentados os resultados da identificação dos compostos fenólicos. Foram identificados no extrato etanólico, 15 compostos fenólicos e 14 compostos no extrato metanólico. Na Tabela 5 estão representados os resultados quantitativos do extrato de resíduo de uva.

Tabela 5 - Concentração de compostos fenólicos em extrato de resíduo de uva, utilizando etanol e metanol como solventes de extração

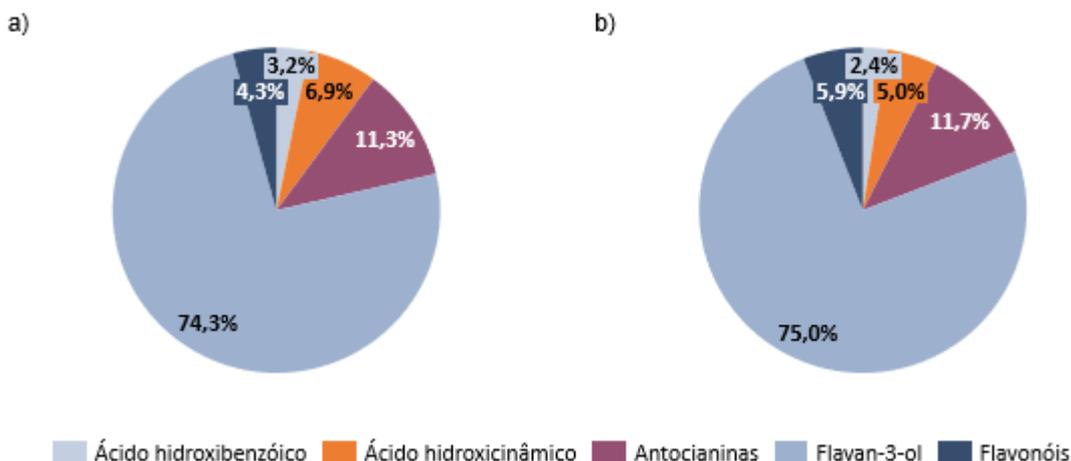
Composto	$\lambda_{max}$ (nm)	Concentração Extrato	Concentração Extrato
		etanólico (mg/100g amostra seca)	metanólico (mg/100g amostra seca)
Ácido Gálico	279	0,62 <sup>a</sup> ± 0,05	1,31 <sup>a</sup> ± 0,09
Galoil-O-hexoside	277	1,85 <sup>a</sup> ± 0,12	0,53 <sup>a</sup> ± 0,03
Ácido Caftárico	325	5,30 <sup>b</sup> ± 0,47	3,79 <sup>b</sup> ± 0,31
Delfinidina 3-O-hexoside	277/526	1,63 <sup>c</sup> ± 0,11	1,73 <sup>c</sup> ± 0,06
Catequina	277	30,51 <sup>d</sup> ± 4,88	26,52 <sup>d</sup> ± 1,35
Cianidina 3-O-glucoside	279/527	0,53 <sup>c</sup> ± 0,03	ND
Petunidina 3-O-hexozide	276/529	1,63 <sup>c</sup> ± 0,03	1,91 <sup>c</sup> ± 0,11
Isômero (epi)catequina	275	4,54 <sup>e</sup> ± 0,43	2,94 <sup>e</sup> ± 0,04
Peonidina 3-O-hexozide	279/527	0,87 <sup>c</sup> ± 0,05	1,09 <sup>c</sup> ± 0,11
(-)-Epicatequina	277	22,40 <sup>e</sup> ± 1,13	27,16 <sup>e</sup> ± 1,33
Malvidina 3-O- glucoside	279/525	0,28 <sup>c</sup> ± 0,01	2,03 <sup>c</sup> ± 0,24
Quercetina 3-O-hexoside	280	3,35 <sup>f</sup> ± 0,12	4,47 <sup>f</sup> ± 0,14
Delfinidina 3-O-(6-O-p-coumaril)glucoside	281/258	1,89 <sup>c</sup> ± 0,09	0,56 <sup>c</sup> ± 0,01
Cyanidin 3-(6-O-p-coumaril)glucoside	281/523	0,52 <sup>c</sup> ± 0,03	<LQ <sup>c</sup>
Malvidin 3-O-(6-O-p-coumaril)glucoside	278/529	1,39 <sup>c</sup> ± 0,06	1,50 <sup>c</sup> ± 0,06
Compostos fenólicos totais	-	77,31	75,54

<sup>a</sup> Quantificado em Ácido gálico; <sup>b</sup> Quantificado em Ácido cafeico; <sup>c</sup> Quantificado em Cianidina; <sup>d</sup> Quantificado em Catequina; <sup>e</sup> Quantificado em (-)Epicatequina; <sup>f</sup> Quantificado em Quercetina; ND – Não detectado

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 21 foi elaborada para exemplificar o percentual de composição com base nas somas de concentração x classe dos compostos identificados.

Figura 21 - Percentual de composição x Classe de compostos



a) Extrato com Etanol; b) Extrato com metanol;

Fonte: Elaborado pela autora.

O extrato do resíduo vitivinícola é majoritariamente formado por flavonóides do tipo Flavan-3-ol, destacando-se a Catequina e a (-)-Epicatequina. Esses dois compostos fenólicos foram relatados na literatura como poderosos antioxidantes em sistemas alimentícios conforme relatado por Qin *et al.* (2019).

A catequina, considerada um poderoso antioxidante, foi detectada em altas concentrações e foi o principal Flavan-3-ol presente nos extratos do resíduo vitivinícola. A Epicatequina e Isômero (epi)catequina também foram encontradas em concentrações altas, composição esperada para extratos de resíduo de uva Isabel amplamente cultivadas no Brasil, usadas tanto para produção de suco de uva quanto para o consumo *in natura*. (LAGO-VANZELA *et.al.*, 2011).

As antocianinas representam a segunda classe de maior importância em termos de concentração no extrato etanólico do resíduo vitivinícola. Oito antocianinas foram encontradas, destacando-se a Delfinidina-3-O-(6-O-p-coumaril)glucoside, Delfinidina-3-O-hexoside e Petunidina 3-O-hexozide. De acordo com Ju *et al.* (2021), as Delfinidinas, cianidinas, petunidinas, peonidinas e derivados de malvidinas são as mais encontradas em extratos de uva.

Estudos existentes demonstraram que as antocianinas possuem várias propriedades benéficas à saúde, como antioxidante, antimicrobiana, antidiabética, antiobesidade, anti-inflamatória, antiproliferativa e anticancerígena. Algumas dessas propriedades podem ser aplicadas para desenvolvimento de embalagens ativas. As

antocianinas apresentam potencial antioxidante promissor, atuando como agente redutor, doador de hidrogênio, inibidor de oxigênio singlete e quelante de metal. (YONG; LIU, 2020).

De acordo com Berger *et al.* (2020), tais compostos podem trazer propriedades desejadas para embalagens como por exemplo estabilidade térmica, capacidade antioxidante e propriedades biocidas e, portanto, diminuir sua degradação por microrganismos e irradiação UV.

Em ambas as amostras, na classe dos ácidos hidroxibenzóicos foram identificados o ácido gálico e seu derivado Galoil-O-Hexoside, e o ácido caftárico da classe dos ácidos hidroxicinâmicos. Os resultados encontrados estão de acordo com o estudo reportado por Burin *et al.* (2014), no qual apresentaram alto teor de ácidos hidroxicinâmicos, principalmente ácido cafeico e caftárico, para as variedades de uvas *Vitis vinifera*.

Por fim no grupo dos Flavonóis, apenas 1 composto foi identificado, a Quercetina. O baixo teor de flavonóis é esperado para variedades de uva Isabel (*V. labrusca*) produzidos no sul do Brasil, que apresentaram baixas concentrações destes compostos. (NIXDORF; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, 2010).

Realizando um comparativo entre os dois solventes de extração utilizados, Etanol e Metanol para obtenção do extrato antioxidante do resíduo vitivinícola, podemos concluir que não houve diferenças significativas entre os cromatogramas de ambos os extratos, exceto por um composto Cianidina 3-O-glucoside que foi extraído utilizando Etanol e não foi identificada no cromatograma do extrato com Metanol. Possivelmente este composto foi degradado durante o processo de extração exaustiva e rota-evaporação do extrato com Metanol, antes de injetar a amostra no equipamento.

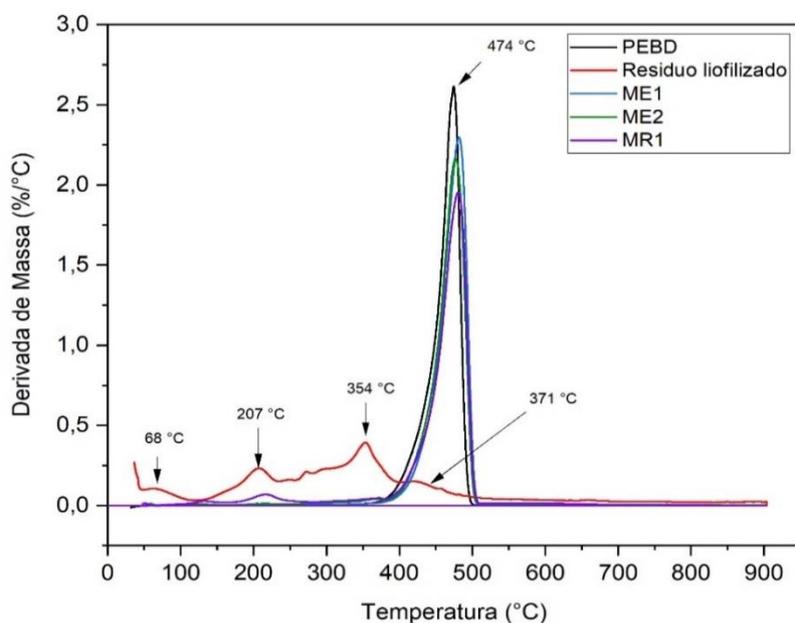
O Etanol por ser um solvente menos agressivo que Metanol, e extrair o mesmo número de compostos, apresentou-se o como o solvente mais efetivo para extração dos compostos antioxidantes de resíduo vitivinícola. Outros componentes que não avaliamos e são componentes majoritários, como as fibras por exemplo, que consistem principalmente de lignina e polissacarídeos de sementes e cascas de uva, podem ter impacto nas propriedades mecânicas. (DA SILVA MOURA *et al.*, 2019).

## 5.2 Caracterização dos *Masterbatches* e resíduo vitivinícola

### 5.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

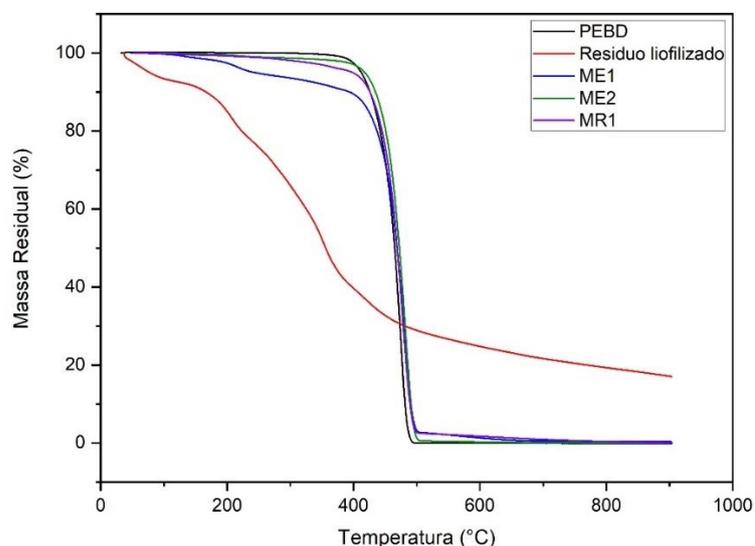
As curvas termogravimétricas (TGA) e as curvas de termogravimetria derivada (DTG) estão representadas nas Figura 22, Figura 23 e Figura 24, nos quais podem ser obtidos resultados referentes à decomposição das amostras avaliadas.

Figura 22 - Derivada de massa x Temperatura das amostras avaliadas



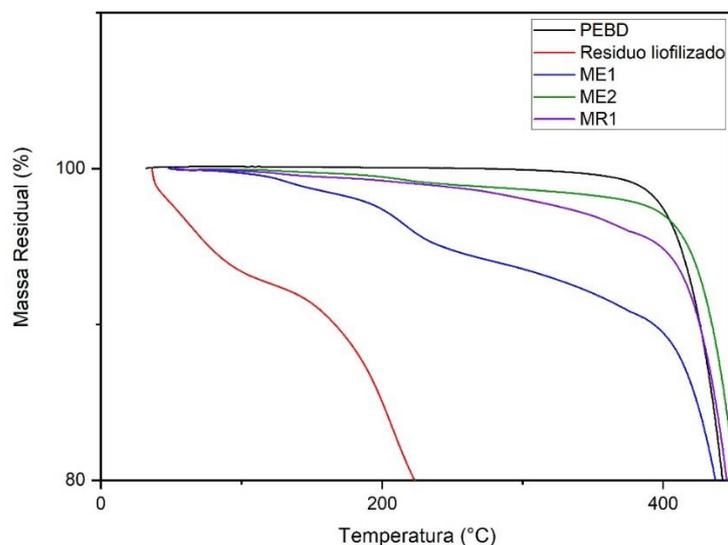
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 23 - Massa Residual x Temperatura das amostras avaliadas



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 24 – Ampliação Massa Residual x Temperatura das amostras avaliadas



Fonte: Elaborado pela autora.

As perdas de massa até 100°C são características de umidade nas amostras. A amostra de resíduo liofilizado apresentou picos de perda de massa em 207°C e 354°C, que podem estar associados a decomposição térmica da hemicelulose e celulose respectivamente, de acordo com Gutiérrez *et al.* (2018) e Ferri *et al.* (2020). As perdas de massa apresentadas em entre 400 e 500°C, para as amostras PEBD, ME1, ME2 e MR1 são características da temperatura de decomposição do polietileno de baixa densidade, de acordo com Lobo e Bonilla (2003). É possível concluir que o resíduo liofilizado acima de 900°C apresentou um resíduo de 17,03%, indicando a presença de cargas inorgânicas. As cargas inorgânicas possivelmente estão associadas a sílica presente nas fibras da casca de uva, comportamento similar ao reportado por Tavares *et al.* (2020), com fibras de açaí.

Na Tabela 6 encontram-se os resultados do percentual de massa residual em função da temperatura.

Tabela 6 - Massas residuais em diferentes temperaturas das amostras analisadas

Amostra	TGA									ΔTG								
	% m <sub>1</sub>	% m <sub>2</sub>	%m <sub>3</sub>	%m <sub>4</sub>	%m <sub>5</sub>	%m <sub>6</sub>	%m <sub>7</sub>	%m <sub>8</sub>	%Cinza	Tp <sub>1</sub> (°C)	Tp <sub>2</sub> (°C)	Tp <sub>3</sub> (°C)	Tp <sub>4</sub> (°C)	Tp <sub>5</sub> (°C)	Tp <sub>6</sub> (°C)	Tp <sub>7</sub> (°C)	Tp <sub>8</sub> (°C)	Tp <sub>Cinza</sub> (°C)
PEBD		-	-	-	-	-	100	-	--		-	-	-	-	-	474	-	-
Resíduo Liofilizado	7,35	14,12	3,88	4,46	7,04	23,01	9,58	13,41	17,04	68	207	247	271	294	354	425	657	903
ME1	1,48	4,14				3,6	88,1	2,26	0,35	131	216				371	481	597	902
ME2	-	2,03	-	-	-	-	97,9	-	-		217	-	-	-	-	482	-	-
MR1		1,49			-	2,55	93,2	2,28	0,03		207			-	370	477	657	902

%m<sub>n</sub> = Perda de Massa no evento n.

Tp<sub>n</sub> = Temperatura no evento n.

PEBD – Formulação de polietileno de baixa densidade puro.

ME1 - Formulação 1 de *masterbatch* com PEBD e extrato antioxidante mais concentrado.

ME2 - Formulação 2 de *masterbatch* com PEBD e extrato antioxidante menos concentrado.

MR1 - Formulação de *masterbatch* com resíduo liofilizado.

Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras que possuem extrato antioxidante, ME1 e ME2 apresentaram maior estabilidade térmica quando comparadas a amostra referência PEBD puro, sugerindo que a presença destes compostos proporciona maior resistência a degradação. As massas residuais entre ME1 e ME2 foram similares até 350°C, entretanto, a partir da temperatura de degradação do PEBD puro, aproximadamente em 474°C como mostra a Tabela 6, observou-se mudança na estabilidade térmica, onde a amostra ME1 por conter maior quantidade de extrato antioxidante que ME2, apresentou maior resistência a degradação.

As temperaturas de início da degradação térmica apresentaram-se acima das temperaturas de processamento utilizadas na câmara de mistura e durante a extrusão. O perfil de temperatura utilizado minimizou a degradação térmica dos materiais, mostrando que o processamento térmico convencional já utilizado para polímeros sintéticos é viável para obtenção embalagens ativas.

### 5.3 Caracterização das Embalagens ativas

#### 5.3.1 Espessura em filmes

A espessura do filme é um parâmetro importante, pois afeta diretamente a resistência mecânica, permeabilidade ao vapor de água, transmitância de luz e opacidade do filme. (YONG *et al.*, 2019). As diferentes formulações de filmes para embalagens ativas e o PEBD, foram produzidos para atingir espessura média de aproximadamente 40µm. Os resultados e comparativos entre as amostras estão representados na Tabela 7.

Tabela 7 – Resultados de espessura das amostras analisadas

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )
PEBD	41,9 $\pm$ 9,2 <sup>a</sup>
FE1	42,5 $\pm$ 7,1 <sup>a</sup>
FE2	39,4 $\pm$ 9,0 <sup>a</sup>
FE3	47,1 $\pm$ 3,2 <sup>a</sup>
FE4	48,8 $\pm$ 5,2 <sup>a</sup>

\*Letras iguais indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança de acordo com o teste de Tukey.

PEBD – Formulação de polietileno de baixa densidade puro.

FE1- Formulação 1 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante mais concentrado.

FE2 - Formulação 2 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante menos concentrado.

FE3 - Formulação 3 com PEBD e antioxidante sintético BHT.

FE4 - Formulação 4 com PEBD e *masterbatch* com resíduo liofilizado.

Fonte: Elaborado pela autora.

As formulações de embalagens ativas quando comparadas entre si e com a amostra referência PEBD, não apresentaram diferenças significativas entre suas médias. De acordo com Yong e Liu (2020), a espessura dos filmes ricos em antocianinas depende principalmente da quantidade total de sólidos na formulação do filme. O baixo teor de antocianinas pode distribuir uniformemente na matriz do filme, minimizando assim a mudança na espessura do filme e induzindo a estrutura do filme a se tornar compacta.

### 5.3.2 Propriedade mecânica de Tração

As propriedades mecânicas de Tração foram avaliadas nas 5 formulações de filmes para as embalagens ativas produzidas, com o objetivo de avaliar a resistência mecânica dos filmes x adição de extrato antioxidante sintético e natural.

Na Tabela 8 e Tabela 9, estão representados os resultados de Módulo Young, Tensão de Escoamento, Tensão na Ruptura e Alongamento na ruptura, na direção da Máquina (DM) e direção transversal (DT).

Tabela 8 - Resultados das Propriedades de Tração na direção da máquina (DM)

Amostra	Módulo Young (MPa)	$\sigma$ Escoamento (MPa)	$\sigma$ Ruptura (MPa)	$\epsilon$ Ruptura (%)
PEBD	6,6 ± 1,5 <sup>ab</sup>	9,85 ± 0,80 <sup>b</sup>	18,77 ± 2,72 <sup>b</sup>	247,14 ± 44,17 <sup>ab</sup>
FE1	6,0 ± 0,7 <sup>ab</sup>	9,76 ± 0,94 <sup>b</sup>	20,14 ± 1,98 <sup>b</sup>	275,63 ± 15,13 <sup>bc</sup>
FE2	7,0 ± 1,2 <sup>ab</sup>	10,68 ± 0,72 <sup>b</sup>	19,95 ± 2,02 <sup>b</sup>	255,04 ± 35,90 <sup>bc</sup>
FE3	5,0 ± 1,0 <sup>a</sup>	8,50 ± 0,76 <sup>a</sup>	15,34 ± 1,54 <sup>a</sup>	298,81 ± 37,62 <sup>c</sup>
FE4	7,8 ± 3,1 <sup>b</sup>	7,88 ± 0,92 <sup>a</sup>	13,90 ± 1,27 <sup>a</sup>	199,47 ± 47,06 <sup>a</sup>

$\sigma$ : Tensão |  $\epsilon$ : Alongamento

\*Letras iguais indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança de acordo com o teste de Tukey.

PEBD – Formulação de polietileno de baixa densidade puro.

FE1- Formulação 1 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante mais concentrado.

FE2 - Formulação 2 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante menos concentrado.

FE3 - Formulação 3 com PEBD e antioxidante sintético BHT.

FE4 - Formulação 4 com PEBD e *masterbatch* com resíduo liofilizado.

Fonte: Elaborado pela autora.

Tabela 9 - Resultados das Propriedades de Tração na direção transversal (DT)

Amostra	Módulo Young (MPa)	$\sigma$ Escoamento (Mpa)	$\sigma$ Ruptura (MPa)	$\epsilon$ Ruptura (%)
PEBD	69,4 ± 13,4 <sup>b</sup>	8,34 ± 1,04 <sup>b</sup>	15,28 ± 3,26 <sup>b</sup>	633,83 ± 92,90 <sup>c</sup>
FE1	64,2 ± 13,3 <sup>ab</sup>	7,70 ± 0,90 <sup>ab</sup>	13,04 ± 2,66 <sup>b</sup>	616,20 ± 29,62 <sup>c</sup>
FE2	55,6 ± 7,5 <sup>a</sup>	7,20 ± 0,61 <sup>a</sup>	15,21 ± 0,53 <sup>b</sup>	686,66 ± 62,43 <sup>c</sup>
FE3	64,4 ± 3,6 <sup>ab</sup>	7,68 ± 0,49 <sup>ab</sup>	8,28 ± 0,39 <sup>a</sup>	256,62 ± 90,21 <sup>a</sup>
FE4	59,8 ± 7,0 <sup>ab</sup>	7,55 ± 0,68 <sup>ab</sup>	10,42 ± 1,24 <sup>a</sup>	405,34 ± 70,32 <sup>b</sup>

$\sigma$ : Tensão |  $\epsilon$ : Alongamento

\*Letras iguais indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança de acordo com o teste de Tukey.

PEBD – Formulação de polietileno de baixa densidade puro.

FE1- Formulação 1 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante mais concentrado.

FE2 - Formulação 2 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante menos concentrado.

FE3 - Formulação 3 com PEBD e antioxidante sintético BHT.

FE4 - Formulação 4 com PEBD e *masterbatch* com resíduo liofilizado.

Fonte: Elaborado pela autora.

No presente estudo as formulações de filme para embalagem ativa PEBD, FE1 e FE2 não apresentaram diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) entre a propriedade de

Módulo de Young, ou módulo de elasticidade, na DM. A formulação com antioxidante sintético, FE3, apresentou menor valor de Módulo de elasticidade, sendo 16,7% inferior que o filme referência de PEBD. Portanto, o filme com a adição de antioxidante sintético é menos rígido que os filmes referência e com extrato antioxidante natural. A amostra contendo Resíduo vitivinícola liofilizado, FE4, apresentou módulo de elasticidade superior as demais formulações na DM, indicando uma maior rigidez.

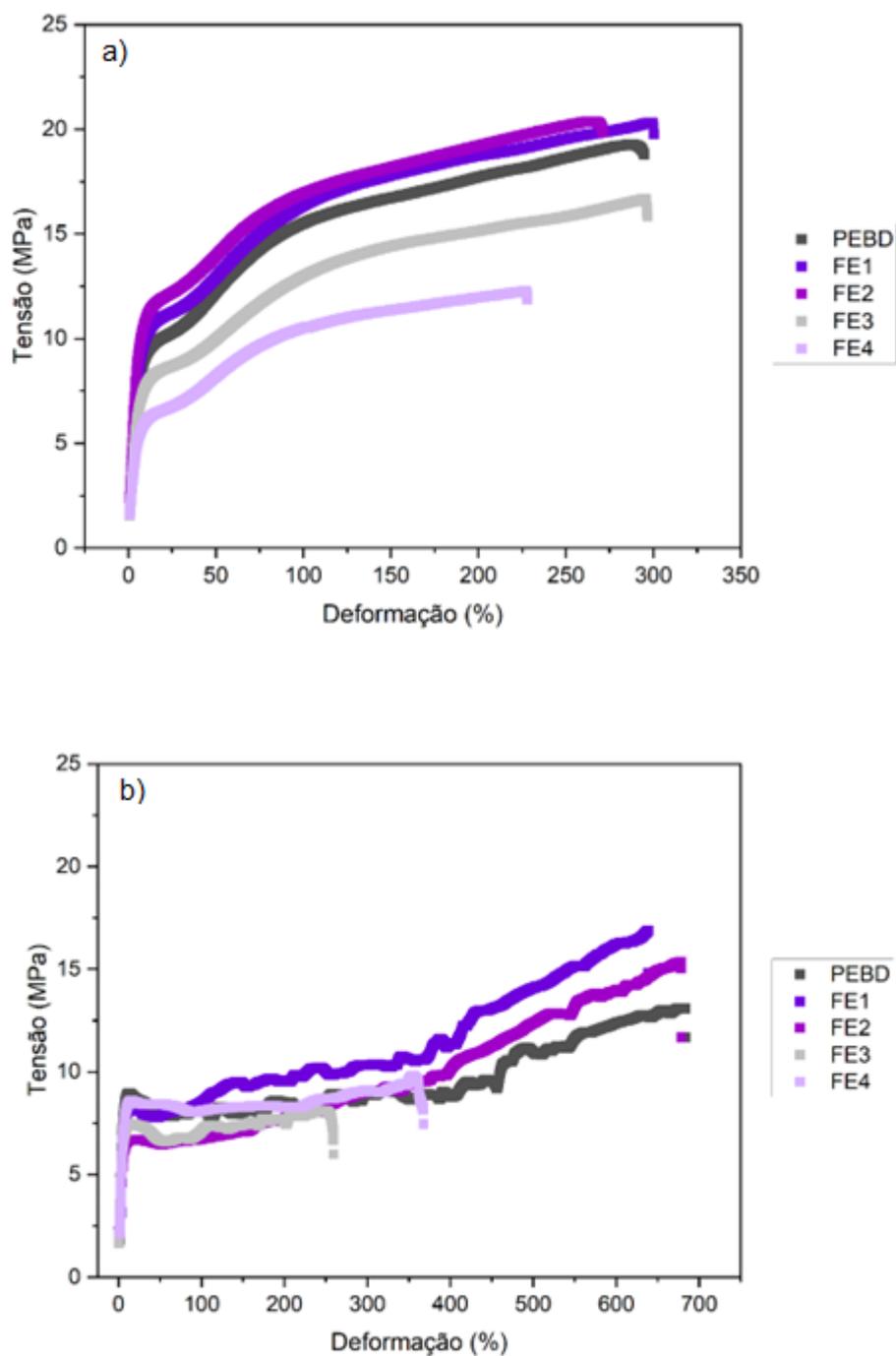
Este comportamento pode indicar que a composição de resíduo tenha atuado como carga e formado um compósito. As propriedades mecânicas dos compósitos são fortemente dependentes do reforço e da compatibilidade interfacial do sistema. O módulo de flexão desses compósitos geralmente aumenta com o aumento da carga das fibras de acordo com Da Silva Moura *et al.* (2019), e correlacionando com a análise de TGA o resíduo liofilizado foi a amostra analisada que apresentou maior percentual de carga inorgânica associado as fibras do material.

Na direção transversal ocorreram diferenças entre o Módulo de Young e a Tensão de Escoamento para as amostras PEBD e FE2. Essas diferenças podem estar associadas a heterogeneidade de espessura na direção transversal, que influencia diretamente nas propriedades mecânicas de tração, conforme demonstrado na Figura 25.

As propriedades de Tensão de escoamento e Tensão na ruptura na DM também não apresentaram diferenças significativas entre as formulações referência, FE1 e FE2, porém apresentaram resultados superiores as formulações FE3 com BHT e FE4 com resíduo liofilizado, indicando maior resistência a tração. Entretanto na direção transversal, foram encontradas pequenas diferenças na propriedade de Tensão de Escoamento, porém na propriedade de Tensão na Ruptura o comportamento foi semelhante ao observado nos resultados de direção da máquina.

Resultados similares de menor resistência a tração foram reportados por Pereira (2017), em filmes ativos de PVA incorporados com antioxidante sintético BHT. Matche, Sreekumar e Raj (2011) também reportaram que a adição de outro antioxidante sintético na matriz de PEBD, o ácido ascórbico, reduziu a resistência a tração devido à perturbação da natureza de cristalização pela adição de aditivos no polímero puro. Estes resultados podem ser avaliados também na Figura 25, onde estão representadas as curvas de Tensão x Deformação.

Figura 25 - Curvas Tensão x Deformação (DM) dos filmes nas direções: (a) DM e (b) DT



Fonte: Elaborado pela autora.

A propriedade de Alongamento na ruptura na DM foi ligeiramente superior na formulação com antioxidante sintético FE3 e menor com a adição de resíduo

lioofilizado. A adição de resíduo de uva liofilizado que resultou em uma diminuição do alongamento na ruptura quando comparado com o PEBD, e que foi mais significativo na DM, podem indicar que o resíduo atuou como carga.

As formulações com extrato antioxidante natural não apresentaram diferenças significativas entre si, porém apresentaram valores superiores de alongamento na ruptura quando comparadas ao filme referência de PEBD. Para esta mesma propriedade na DT, podemos observar que a formulação FE3 com antioxidante sintético apresentou resultados significativamente mais baixos que as outras formulações. As imagens dos corpos de prova das formulações após análise de tração, são apresentadas na Figura 26.

Figura 26 – Corpos de prova após ensaio de tração das formulações analisadas



Fonte: Elaborado pela autora.

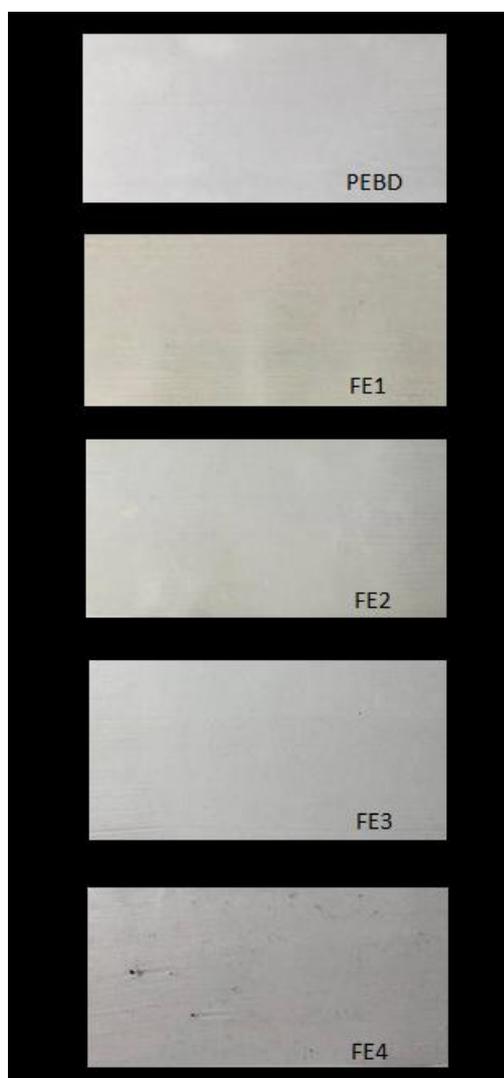
Esse estudo mostra que a adição de aditivos naturais ou sintéticos podem influenciar nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos quando comparadas ao

filme referência. A resistência a tração depende fortemente do processo de obtenção e da formulação (macromolécula, solvente, plastificante, antioxidante).

### 5.3.3 Propriedades Colorimétricas

As propriedades colorimétricas estão diretamente relacionadas a estética da embalagem e avaliação do consumidor final, assim como um importante parâmetro das embalagens, pois pode conferir maior opacidade e menor transmissão de luz UV/Vis. (ASSIS *et al.*, 2020). A Figura 27 representa os filmes produzidos e suas respectivas identificações.

Figura 27 - Filmes produzidos



Fonte: Elaborado pela autora.

Na Tabela 10 estão apresentados os resultados relacionados aos parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) das formulações.

Tabela 10 – Resultados das Propriedades colorimétricas para os diferentes filmes elaborados

Amostra	L	a	b
PEBD	91,41 ± 0,16 <sup>c</sup>	0,25 ± 0,01 <sup>ab</sup>	-2,30 ± 0,04 <sup>a</sup>
FE1	88,90 ± 0,15 <sup>a</sup>	0,48 ± 0,08 <sup>c</sup>	3,12 ± 0,49 <sup>c</sup>
FE2	90,50 ± 0,33 <sup>b</sup>	0,33 ± 0,04 <sup>b</sup>	-0,03 ± 0,01 <sup>b</sup>
FE3	91,37 ± 0,07 <sup>c</sup>	0,25 ± 0,04 <sup>a</sup>	-2,26 ± 0,03 <sup>a</sup>
FE4	91,27 ± 0,14 <sup>c</sup>	0,28 ± 0,01 <sup>ab</sup>	-2,03 ± 0,05 <sup>a</sup>

\*Letras iguais indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança de acordo com o teste de Tukey.

PEBD – Formulação de polietileno de baixa densidade puro.

FE1- Formulação 1 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante mais concentrado.

FE2 - Formulação 2 com PEBD e *masterbatch* de extrato antioxidante menos concentrado.

FE3 - Formulação 3 com PEBD e antioxidante sintético BHT.

FE4 - Formulação 4 com PEBD e *masterbatch* com resíduo liofilizado.

Fonte: Elaborado pela autora.

O parâmetro Luminosidade  $L^*$ , apresentou uma diminuição nas formulações FE1 e FE2, quando comparadas a amostra referência PEBD. Estes resultados mais baixos de luminosidade estão relacionados a adição dos *masterbatches* com extrato antioxidante proveniente do resíduo vitivinícola, que diminui a passagem de luz UV/Vis, comportamento também observado no estudo realizado por Reinaldo *et al.* (2021) com a adição de resíduo de uvas liofilizado na produção de biocompostos poliméricos. A formulação com antioxidante sintético, FE3, não apresentou diferenças significativas quando comparada a amostra referência, possivelmente pelo fato do BHT ser incolor. A formulação FE4 não teve sua luminosidade afetada pela incorporação do resíduo vitivinícola liofilizado ( $p > 0,05$ ).

A mudança da intensidade de cor nos filmes FE1 e FE2, nos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , está relacionada as antocianinas provenientes do extrato antioxidante adicionado a estas formulações, de forma que a cor dos filmes se intensifica com o aumento do conteúdo de antocianinas. A estabilidade da cor das antocianinas é fortemente afetada pelo pH, temperatura, concentração, oxigênio, luz, entre outras substâncias. (JIANG *et al.*, 2020).

As antocianinas são a categoria de compostos fenólicos pigmentados mais encontrados na natureza, e são amplamente identificadas em frutas, hortaliças, flores

e cereais, e são responsáveis por uma ampla matriz de cores, como por exemplo, vermelho, laranja, azul e roxo, conforme reportado por Yong e Liu (2020).

A variação do parâmetro  $b^*$  para escala amarela na amostra FE1, pode estar relacionada ao cisalhamento que a amostra sofreu na preparação do *masterbatch*, pois esta foi submetida a duas passagens pela extrusora Haake para chegar a concentração final, diferentemente do *masterbatch* da formulação FE2, que passou pela extrusora apenas uma vez. O processamento termo-mecânico resulta em perda de cor e degradação (coloração amarelada).

O resultado superior do parâmetro  $b^*$  (amarelo) na amostra FE1, também pode indicar a presença de pigmentos derivados da degradação térmica dos constituintes da casca da uva, principalmente compostos fenólicos e material lignocelulósico. (MERINO-MIÑANO *et al.*, 2020).

#### 5.3.4 Ângulo de Contato

O ensaio de ângulo de contato foi utilizado para estudar a molhabilidade da superfície e o efeito da adição do extrato antioxidante em diferentes concentrações, resíduo vitivinícola liofilizado e antioxidante sintético nas embalagens ativas obtidas no processo de extrusão, assim como no filme de PEBD. De acordo com Sampaio, França e Braga (2007), quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbico será o material, por outro lado, quanto menor for o este valor, mais hidrofílico ele será, o que indica que a superfície deste é molhável pela água.

Os resultados de ângulo de contato foram consolidados realizando análise estatística primeiramente comparando as amostras nos grupos de 3s de análise e após 3 minutos separadamente, conforme são representados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultados Ângulo de Contato

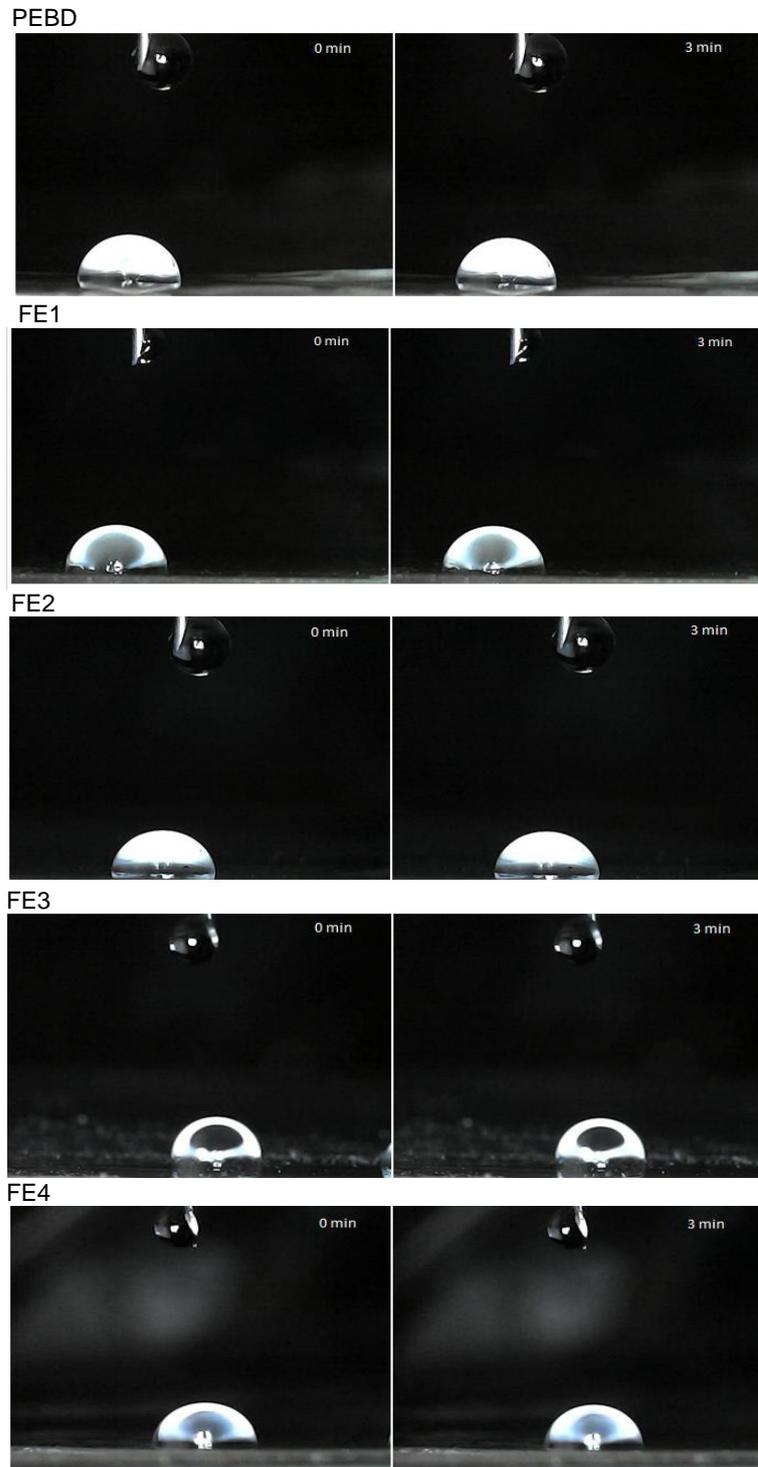
	PEBD	FE1	FE2	FE3	FE4
<b>3 segundos</b>	87,11 ± 6,34 <sup>a</sup>	85,73 ± 6,04 <sup>a</sup>	85,30 ± 7,62 <sup>a</sup>	93,09 ± 6,14 <sup>a</sup>	92,86 ± 8,99 <sup>a</sup>
<b>3 minutos</b>	82,45 ± 5,29 <sup>a</sup>	82,75 ± 7,97 <sup>a</sup>	82,32 ± 7,81 <sup>a</sup>	88,83 ± 6,91 <sup>a</sup>	90,58 ± 8,18 <sup>a</sup>

\*Letras iguais indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Elaborado pela autora.

As imagens capturadas durante a análise em 3s e 3min estão representadas na Figura 28.

Figura 28 - Imagens das gotas no tempo de 0 min e após 3 min para as amostras  
PEBD / FE1 / FE2 / FE3 / FE4



Fonte: Elaborado pela autora.

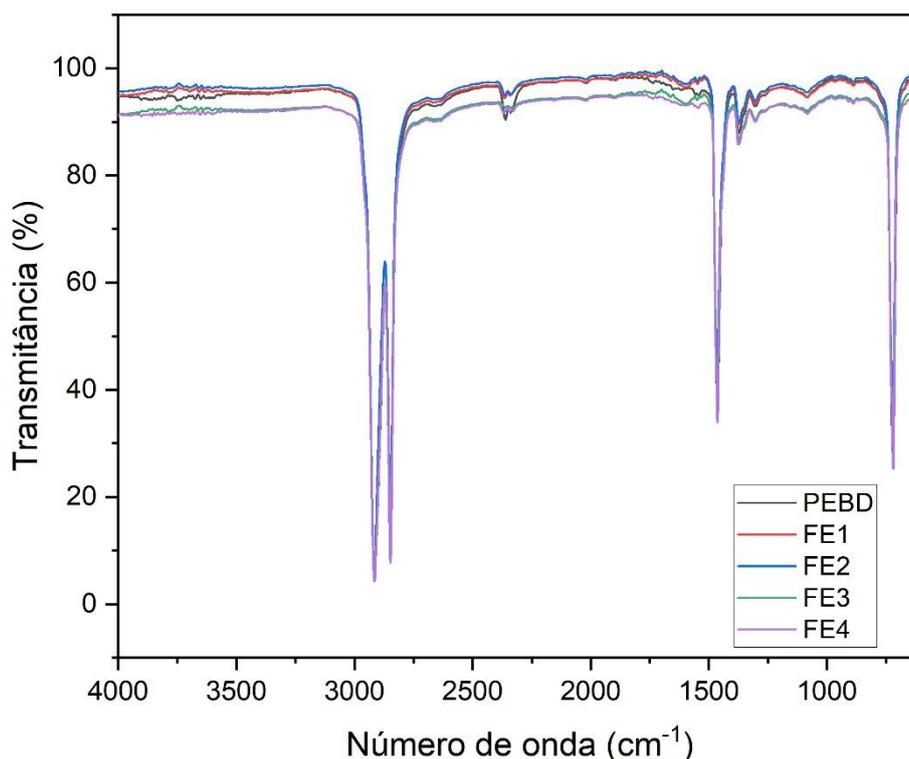
O Polietileno apresenta-se como um material hidrofóbico, com ângulo de contato usualmente superior a  $90^\circ$ , de acordo com os estudos realizados por Zia *et al.* (2019) e Man e Prasad (2013) no qual foram avaliados filmes de PEBD. De acordo

com os resultados apresentados na Tabela 11, não foram encontradas diferenças significativas ( $p > 0,05$ ) entre as amostras quando comparadas as leituras após 3 segundos do derramamento da gota e 3 minutos de análise.

### 5.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização dos filmes para embalagens ativas e filme padrão foram realizadas através da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), no modo transmissão. A Figura 29 apresenta os espectros de FTIR das amostras analisadas.

Figura 29 - Espectros sobrepostos de FTIR das amostras analisadas

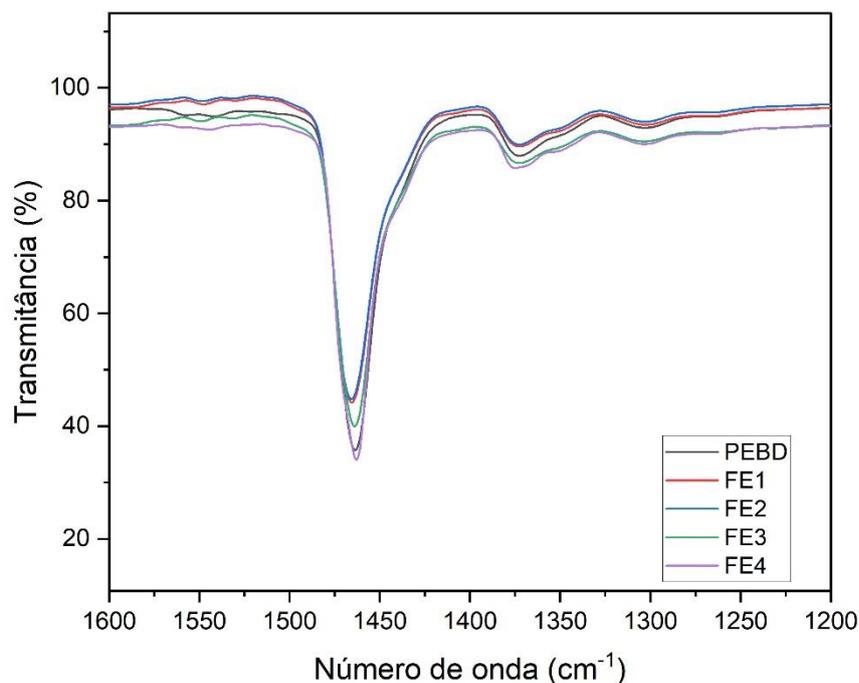


Fonte: Elaborado pela autora.

A interpretação dos espectros foi realizada com base nas literaturas de Lopes e Fascio (2004) e Coates (2000). Os espectros de FTIR apresentados no modo transmitância uma banda na região de  $2915 \text{ cm}^{-1}$  e  $2847 \text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento  $\nu_{\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}}$ , característica de hidrocarbonetos alifáticos oriundos do PEBD. Na Figura 30

estão apresentadas as bandas na região de 1600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  com ampliação, para melhor visualização.

Figura 30 - Ampliação dos espectros sobrepostos de na região 1600 a 1200  $\text{cm}^{-1}$



Fonte: Elaborado pela autora.

Os picos observados em 1634  $\text{cm}^{-1}$  para as amostras contendo resíduo vitivinícola FE1, FE2 e FE4, estão relacionadas ao alongamento do anel aromático (C=C e -OH) dos grupos funcionais presentes nos compostos fenólicos. (REINALDO *et al.*, 2021).

A banda intensa em 1465  $\text{cm}^{-1}$  pode ser atribuída, a deformações do metileno  $\delta\text{CH}_2$ , presente na poliolefina utilizada para produção dos filmes. As bandas em 1375  $\text{cm}^{-1}$  e 1300  $\text{cm}^{-1}$  são referentes respectivamente a deformação simétrica do metil (metila terminal do baixa densidade) e vibrações de C-C.

Em 1100  $\text{cm}^{-1}$  há presença de bandas características de silício, possivelmente oriundas da sílica do PEBD (antibloqueio). As bandas localizadas na região entre 750 e 720  $\text{cm}^{-1}$ , são características do metileno  $-(\text{CH}_2)_n$ .

As amostras também apresentaram bandas em  $2400\text{ cm}^{-1}$ , que podem ser atribuídas a  $\text{CO}_2$ , algumas bandas de ruído e diferenças no eixo de transmitância, oriundos de diferentes pressões ou contato da amostra com o cristal durante a análise.

### 5.3.6 Índice de Peróxidos e Atividade Antioxidante das embalagens ativas

O índice de peróxidos foi realizado para verificar o efeito da utilização do filme de polietileno e das embalagens ativas produzidas com antioxidante natural e sintético sobre a oxidação do óleo de girassol *in natura*. Na Tabela 12 estão representados os resultados do ensaio.

Tabela 12 – Resultados do índice de Peróxidos das amostras selecionadas a longo de 20 dias

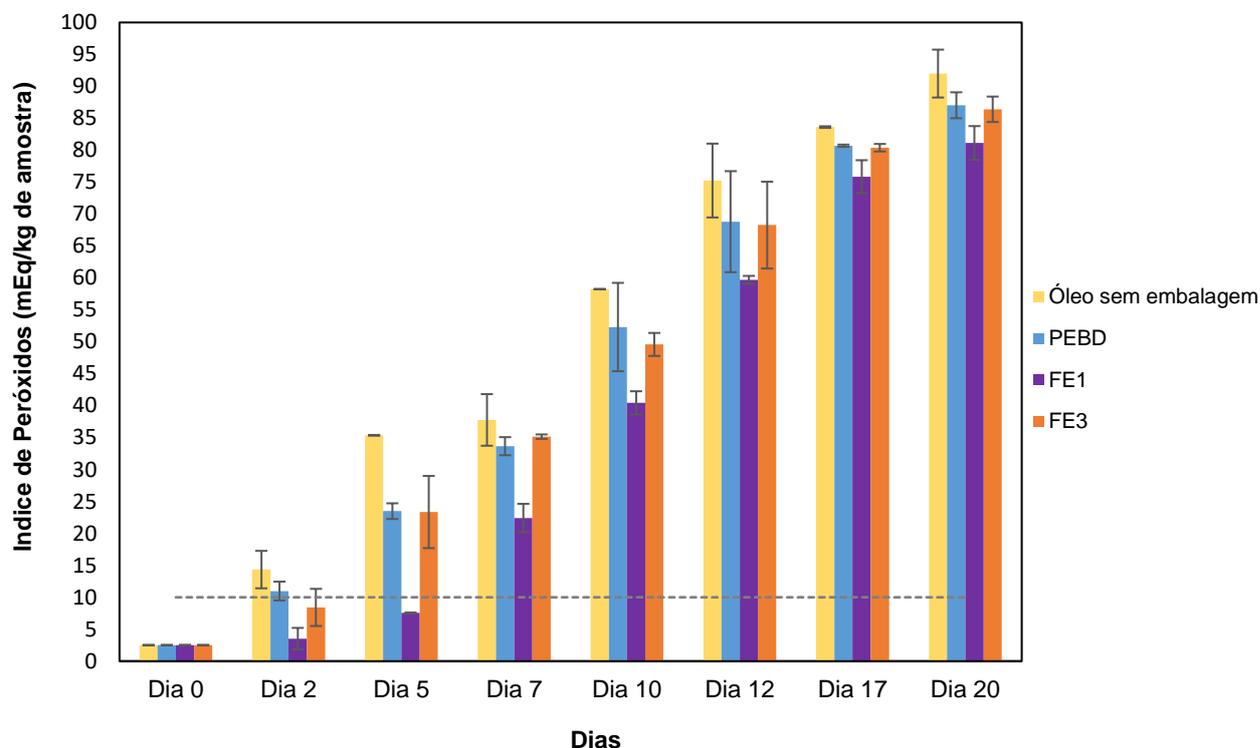
Dia	Óleo sem embalagem	PEBD	FE1	FE3
0	$2,51 \pm 0,02^a$	$2,51 \pm 0,02^a$	$2,51 \pm 0,02^a$	$2,51 \pm 0,02^a$
2	$14,34 \pm 2,93^c$	$10,98 \pm 1,47^{bc}$	$3,52 \pm 1,69^a$	$8,41 \pm 2,91^b$
5	$35,36 \pm 0,06^c$	$23,49 \pm 1,23^b$	$7,54 \pm 0,02^a$	$23,35 \pm 5,65^b$
7	$37,77 \pm 4,04^{ab}$	$33,66 \pm 1,42^b$	$22,41 \pm 2,22^a$	$35,15 \pm 0,35^b$
10	$58,25 \pm 0,02^b$	$52,31 \pm 6,92^b$	$40,44 \pm 1,82^a$	$49,59 \pm 1,80^{ab}$
12	$75,25 \pm 5,78^a$	$68,81 \pm 7,91^a$	$59,70 \pm 0,62^a$	$68,27 \pm 6,80^a$
17	$83,62 \pm 0,13^a$	$80,70 \pm 0,18^a$	$75,86 \pm 2,58^a$	$80,39 \pm 0,59^a$
20	$92,00 \pm 3,75^b$	$87,04 \pm 2,03^b$	$81,14 \pm 2,64^a$	$86,41 \pm 1,99^{ab}$

\*Letras iguais indicam que não há diferença significativa com 95% de confiança de acordo com o teste de Tukey. A análise estatística foi realizada comparando-se Dia  $n \times$  Amostras.

Fonte: Elaborado pela autora.

A Figura 31 mostra a estabilidade do óleo de girassol em condições de oxidação, com aumento significativo ( $p < 0,05$ ) no índice de peróxido após 20 dias de armazenamento em câmara UV.

Figura 31 - Índice de Peróxidos em função do tempo das amostras avaliadas



Fonte: Elaborado pela autora.

A estabilidade oxidativa está associada à redução da concentração de peróxidos derivados dos ácidos graxos poli-insaturados, como os ácidos oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) presentes na amostra, que quando exposta à luz, oxigênio ou temperatura sofrem reações e formam produtos de oxidação primária e que podem ser derivados em produtos secundários. Assim, o índice de peróxidos mostra o estágio inicial de oxidação. (SADEGHI; KARAMI; ETMINAN, 2017).

De acordo com Codex Standard (1999) e a Resolução-rdc nº 270, de 22 de setembro de 2005 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária, o valor máximo de índice de Peróxidos permitido para comercialização de óleos e gorduras refinados é de 10 mEq peróxidos.kg<sup>-1</sup> de amostra.

A amostra de óleo de girassol *in natura*, sem embalagem, atingiu 14,34 mEq de peróxidos.kg<sup>-1</sup> de amostra, após 2 dias em contato direto com oxigênio, temperatura e ausência de barreira de luz. A amostra controle apresentou mais rápida e maior oxidação em comparação com as formulações PEBD, FE1 e FE3. Este

comportamento para o óleo de girassol *in natura* também foi reportado por Assis *et al.* (2020), no estudo de embalagens biodegradáveis de acetato de celulose incorporado com norbixina, licopeno e zeaxantina, e por Talón *et al.* (2019) com filmes antioxidantes à base de amido com eugenol encapsulado. Revestimentos e filmes que contenham em sua composição agentes antioxidantes tem a propriedade de proteger o alimento pelo efeito antioxidante dos compostos e pela barreira ao oxigênio que representam, o que resulta em uma menor oxidação. (TALÓN *et al.*, 2019).

A partir do 2º dia de ensaio as amostras de óleo sem embalagem, PEBD e FE3 ultrapassaram o limite de 10 mEq peróxidos.kg<sup>-1</sup> de amostra. Em relação ao limite do índice de peróxidos estabelecido na legislação, apenas a amostra de óleo protegida com a formulação de embalagem ativa FE1, estava apta para consumo após 2 e 5 dias de exposição.

A oxidação lipídica envolve uma série complexa de reações químicas e pode ser dividida em três etapas principais: iniciação, propagação e terminação. A interação entre oxigênio tripleto, luz e fotossensibilizadores resulta na formação de oxigênio singleto. Uma vez formado, o oxigênio singleto pode reagir com ácidos graxos insaturados, removendo um átomo de hidrogênio do carbono metileno adjacente à dupla ligação cis do ácido graxo insaturado, resultando na formação de radicais. Os radicais formados podem atacar outros ácidos graxos, bem como os produtos formados no início da reação, propagando a oxidação. (SCHAICH, 2005).

De acordo com Ribeiro *et al.* (2019), a propagação ocorre pela reação dos radicais dos ácidos graxos com o oxigênio, com a formação de radicais peróxidos e hidroperóxidos, que são insípidos e inodoros. Calor, catálise de íons metálicos ou luz podem causar decomposição de hidroperóxidos, causando produtos secundários responsáveis pelo odor, sabor e textura característicos de rancidez. Uma vez iniciada, a reação se propagada e só termina quando se esgotam as reservas de ácidos graxos insaturados e oxigênio. Dessa forma, com o esgotamento dos substratos, cessam as reações de propagação e inicia-se a terminação, que tem como característica a formação de produtos estáveis ou não reativos, que compreendem os derivados da decomposição de hidroperóxidos, como álcoois, aldeídos, cetonas, ésteres e outros hidrocarbonetos.

A formulação FE1, apresentava em sua composição do extrato antioxidante natural constituído majoritariamente por flavonóides do tipo flavan-3-ol, destacando-se a catequina e a (-)-epicatequina. O efeito antioxidante desta embalagem ativa pode

estar associado ao mecanismo primário dos flavonóides de desativarem os radicais formados durante a etapa de propagação da oxidação lipídica. Além disso, os flavonóides são capazes de quelar metais de transição, o que irá diminuir a velocidade de oxidação lipídica. De acordo Banjarnahor (2014), os flavonóides têm propriedade quelante, o que lhes permite quelar, ou se liga a íons metálicos para evitar que sejam acessíveis para oxidação e formação de radicais livres.

A embalagem ativa FE1 apresentou menor parâmetro  $L^*$  de luminosidade (mais escuro) e maiores valores de parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , diminuindo a passagem de luz e, conseqüentemente, reações de foto oxidação no óleo *in natura*. Isso se deve, as antocianinas presentes no extrato (filtro de cor) ou seus produtos de degradação, que atuaram como filtros à passagem de radiação eletromagnética.

No 5º dia de avaliação a amostra de óleo *in natura* e sem embalagem, apresentou resultados superiores de índice de peróxidos a todas as demais amostras analisadas. Estes resultados podem também estar associados aos filmes terem a propriedade de permeabilidade ao oxigênio.

Em geral, a permeabilidade de um gás penetrante através de um polímero depende de muitos fatores como natureza do polímero, espessura do filme, tamanho e forma do penetrante, pressão, temperatura e etc. Gases permanentes como o oxigênio interagem muito pouco com as matrizes poliméricas, e a quantidade sorvida é suficientemente pequena para que a estrutura sólida não sofra nenhuma tensão de expansão ou outro rearranjo. Sendo uma molécula inerte, ou seja, menos interação com a molécula do polímero, a permeação é governada pelos atributos estruturais do polímero, como por exemplo a polaridade, insaturação, cadeias laterais entre outros.

De acordo com Sangaj e Malshe (2004), formulações de PEBD em geral apresentam menor barreira, e conseqüentemente maiores resultados de permeabilidade ao oxigênio, que formulações com PEAD. A presença de ramificações longas no PEBD dificulta o empacotamento das macromoléculas resultando em aumento do volume livre e maior permeabilidade. A barreira criada pelos filmes com PEBD, podem ter auxiliado na diminuição do processo de permeabilidade de oxigênio para o alimento.

Entre os filmes, no 7º dia de análise, a amostra FE1 permaneceu apresentando resultados inferiores de índice de peróxidos, 40,66% inferior a amostra de Óleo sem embalagem, 33,42% ao PEBD e 36,42% inferior a FE3. As amostras PEBD e FE3

apresentaram comportamentos semelhantes, indicando que a adição de BHT como antioxidante sintético não propiciou maior ação antioxidante e estabilidade oxidativa.

No 12° e 17° dia as amostras analisadas não apresentaram diferenças significativas entre si ( $p > 0,05$ ). Por fim no 20° dia de ensaio a amostra de Óleo sem embalagem atingiu o valor de  $92,00 \pm 3,75$  mEq de peróxidos.kg<sup>-1</sup> de amostra.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver e avaliar as propriedades mecânicas, térmicas e químicas de embalagens ativas de PEBD, utilizando como aditivo os antioxidantes naturais provenientes do extrato de resíduo agroindustrial vitivinícola e de um antioxidante sintético, para fins comparativos.

O desenvolvimento das embalagens ativas com antioxidantes naturais e sintéticos, alteraram algumas propriedades mecânicas, térmicas e químicas quando comparadas ao filme referência de PEBD. Foram identificados 15 compostos fenólicos e dentre as classes majoritárias estão Flavan-3-ol e antocianinas. O solvente etanol apresentou-se como o melhor solvente de extração, devido a quantidade de compostos identificados e menor toxicidade em relação ao metanol.

As amostras que possuem extrato antioxidante apresentaram maior estabilidade térmica. O *masterbatch* com resíduo liofilizado apresentou maior resistência a degradação entre todas as amostras.

A embalagem ativa com antioxidante sintético (FE3) apresentou menor módulo de elasticidade quando comparado as demais formulações. A embalagem com resíduo vitivinícola liofilizado apresentou o maior módulo de elasticidade. A resistência a tração foi superior nos filmes com extrato de antioxidantes naturais, em comparação aos filmes com antioxidante sintético e resíduo vitivinícola liofilizado.

As propriedades colorimétricas nos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ , apresentaram diferenças significativas entre as formulações. As embalagens FE1 e FE2 tiveram resultados inferiores de Luminosidade  $L^*$ , quando comparadas a amostra referência, devido a adição dos *masterbatches* com extrato antioxidante, diminuindo a passagem de luz UV/Vis. Ambas as amostras de embalagem ativa também apresentaram variação dos parâmetros  $a^*$  e  $b^*$ , possivelmente devido a coloração das antocianinas presentes no extrato (compostos de cor).

Na análise de tensão superficial não foram encontradas diferenças significativas entre as amostras analisadas. A presença de antioxidantes nas embalagens ativas contendo extrato (FE1 e FE2) e resíduo vitivinícola (FE4) foi comprovada através da técnica de FTIR, na qual foi constatado o aparecimento de bandas características dos grupos funcionais presentes nos compostos fenólicos.

Com relação a aplicação das embalagens ativas desenvolvidas na conservação de um alimento, a embalagem FE1 apresentou os melhores resultados, preservando

por um tempo maior o óleo de girassol *in natura* com índice de peróxidos abaixo do valor máximo permitido para comercialização de óleos e gorduras refinados.

Com base nos resultados obtidos, é possível afirmar que a adição de extrato natural de cascas de uva em matriz de PEBD, resultou em uma embalagem ativa com resultados promissores de propriedades antioxidantes, indicando o potencial e viabilidade dessas formulações para o desenvolvimento de novas embalagens ativas obtidas por processos de extrusão.

## **7 SUGESTÃO DE FUTUROS TRABALHOS**

Para trabalhos futuros, sugere-se a adição de outros percentuais volumétricos de extrato antioxidante proveniente de resíduo vitivinícola, e antioxidante sintético, para uma avaliação da influência da quantidade de extrato adicionada sobre as propriedades mecânicas, térmicas e químicas.

A produção de filmes multicamadas se apresenta como uma outra possibilidade, para avaliação da migração dos compostos ativos e razões cinéticas de liberação do antioxidante. Também se sugere a realização da análise de permeabilidade ao oxigênio nas embalagens ativas, assim como a avaliação visual de degradação de outros tipos de alimentos utilizando as formulações desenvolvidas.

## REFERÊNCIAS

ALIMENTARIUS, Codex. Codex standard for named vegetable oils. **Codex stan**, v. 210, p. 1-13, 1999. Disponível em: <https://img.21food.cn/img/biaozhun/20100729/180/11294206.pdf>. Acesso em: 22 jun. 2022.

AMBROGI, V. *et al.* Natural antioxidants for polypropylene stabilization. **Polymer degradation and stability**, v. 96, n. 12, p. 2152-2158, 2011. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2011.09.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391011003181>. Acesso em: 10 mar. 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D 6988**: Standard Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens. West Conshohocken: ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D-7334**: Standard Practice for Surface Wettability of Coatings, Substrates and Pigments by Advancing Contact Angle Measurement: ASTM, 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM D882**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. ASTM International. West Conshohocken: ASTM, 2018.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E-1131**: Standard Test Method for Compositional Analysis by Thermogravimetry: ASTM, 2020.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **ASTM E1252**: Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis. West Conshohocken: ASTM, 2021.

APPENDINI, Paola; HOTCHKISS, Joseph H. Review of antimicrobial food packaging. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 3, n. 2, p. 113-126, 2002. DOI:10.1016/S1466-8564(02)00012-7. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1466856402000127>. Acesso em: 2 abr. 2022.

ASSIS, Renato Queiroz *et al.* Biodegradable packaging of cellulose acetate incorporated with norbixin, lycopene or zeaxanthin. **Industrial Crops and Products**, [s. l.], v. 147, n. February, p. 112212, 2020. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112212. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666902030128X>. Acesso em: 10 mar. 2022.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO (ABIPLAST). **Perfil 2020**: Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico. São Paulo: ABIPLAST, 2020. Disponível em: <http://www.abiplast.org.br/publicacoes/perfil-2020/>. Acesso em: 26 jan. 2021.

BANJARNAHOR, Sofna DS; ARTANTI, Nina. Antioxidant properties of flavonoids. **Medical Journal of Indonesia**, v. 23, n. 4, p. 239-44, 2014. DOI: 10.13181/mji.v23i4.1015. Disponível em: <http://mji.ui.ac.id/journal/index.php/mji/article/view/1015>. Acesso em: 02 set. 2022.

BARBOSA, Kiriague Barra Ferreira *et al.* Estresse oxidativo: conceito, implicações e fatores modulatórios. **Revista de nutrição**, v. 23, n. 4, p. 629-643, 2010. DOI: 10.1590/S1415-52732010000400013. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rn/a/Fvg4wkYjZPgFs95f4chVjx/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 15 mar. 2022.

BERGER, Camila *et al.* Production of sustainable polymeric composites using grape pomace biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, p. 1-12, 2020. DOI: 10.1007/s13399-020-00966-w. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13399-020-00966-w>. Acesso em: 21 abr. 2022.

BIJI, K. B. *et al.* Smart packaging systems for food applications: a review. **Journal of food science and technology**, v. 52, n. 10, p. 6125-6135, 2015. DOI:10.1007/s13197-015-1766-7. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-015-1766-7>. Acesso em: 22 jun. 2022.

BRAGA, Gilberto Costa *et al.* Extraction yield, antioxidant activity and phenolics from grape, mango and peanut agro-industrial by-products. **Ciência Rural**, v. 46, n. 8, p. 1498-1504, 2016. DOI:10.1590/0103-8478cr20150531. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/PVfjbvPpxSPBtN6qSpfwyMQ/>. Acesso em: 22 mar. 2022.

BRASIL. Resolução RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, 2005.

BRODY, Aaron L., *et al.* Innovative food packaging solutions. **Journal of food science**, v. 73, n. 8, p. 107-116, 2008. DOI:10.1111/j.1750-3841.2008.00933.x. Disponível em: [http://www.packagingtechnologyandresearch.com/uploads/2/4/1/1/24118835/innovative\\_food\\_pkging\\_solutions.pdf](http://www.packagingtechnologyandresearch.com/uploads/2/4/1/1/24118835/innovative_food_pkging_solutions.pdf). Acesso em: 1 jun. 2022.

BURIN, V. M. *et al.* Bioactive compounds and antioxidant activity of *Vitis vinifera* and *Vitis labrusca* grapes: Evaluation of different extraction methods. **Microchemical Journal**, v. 114, p. 155–163, 2014. DOI: 10.1016/j.microc.2013.12.014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X13002749>. Acesso em: 25 mai. 2022.

CERRUTI, Pierfrancesco *et al.* Effect of natural antioxidants on the stability of polypropylene films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, n. 11, p. 2095-2100, 2009. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391009002687>. Acesso em: 15 mar. 2022.

CHEN, Haijun *et al.* Development of active packaging film containing bioactive components encapsulated in  $\beta$ -cyclodextrin and its application. **Food Hydrocolloids**, v. 90, p. 360-366, 2019. DOI: 10.1016/j.foodhyd.2018.12.043. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X18318897>. Acesso em: 16 mar. 2022.

COATES, John. Interpretation of infrared spectra, a practical approach. **Encyclopedia of Analytical Chemistry**, Chichester: 2000. Disponível em: <https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.509.7333&rep=rep1&type=pdf>. Acesso em: 5 jul. 2022.

COLÍN-CHÁVEZ, Citlali; SOTO-VALDEZ, Herlinda; PERALTA, Elizabeth. Diffusion of carotenoids from mono and bilayer polyethylene active packaging into soybean oil. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 1, n. 2, p. 170-178, 2014. DOI: 10.1016/j.fpsl.2014.01.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289414000167>. Acesso em: 10 jun. 2022.

CONZATTI, Rafaela *et al.* Avaliação antioxidante e fenólica de filmes produzidos a partir de casca e bagaço de uva tinta. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS (CBPOL), 15, 2019, Bento Gonçalves. **Anais eletrônicos [...]**. Caxias do Sul: Universidade de Caxias do Sul (UCS), 2019.

DA SILVA MOURA, Adriana *et al.* The influence of the coconut fiber treated as reinforcement in PHB (polyhydroxybutyrate) composites. **Materials Today Communications**, v. 18, p. 191-198, 2019. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2018.12.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492818301144>. Acesso em: 12 jun. 2022.

DAL MAGRO, Lucas *et al.* Synergistic effects of Pectinex Ultra Clear and Lallzyme Beta on yield and bioactive compounds extraction of Concord grape juice. **LWT- Food Science and technology**, v. 72, p. 157-165, 2016. DOI: 10.1016/j.lwt.2016.04.046. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643816302304>. Acesso em: 12 jun. 2022.

DEY, Aishee; NEOGI, Sudarsan. Oxygen scavengers for food packaging applications: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 90, p. 26-34, 2019. DOI: 10.1016/j.tifs.2019.05.013. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224418305818>. Acesso em: 3 fev. 2022.

DE SOUZA, Carolina Oliveira; VEIGA-SANTOS, Pricila; DRUZIAN, Janice Izabel. Natural ingredients as additive for active antioxidant food packaging. **Food Quality, Safety and Technology**. Springer, Vienna, p. 179-188. 2013. DOI: 10.1007/978-3-7091-1640-1\_12. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-7091-1640-1\\_12](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-7091-1640-1_12). Acesso em: 17 maio. 2022.

DOMÍNGUEZ, Rubén, *et al.* Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food research international**, v.113, n.1, p. 93-101,

2018. DOI: 10.1016/j.foodres.2018.06.073. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996918305283>. Acesso em: 17 maio. 2022.

DURAN, Merve *et al.* Potential of antimicrobial active packaging 'containing natamycin, nisin, pomegranate and grape seed extract in chitosan coating' to extend shelf life of fresh strawberry. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 354-363, 2016. DOI: 10.1016/j.fbp.2016.01.007. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960308516000195>. Acesso em: 9 maio. 2022.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA (EMBRAPA). **Embrapa Uva e vinho – Novas cultivares brasileiras de uva**. Bento Gonçalves: EMBRAPA, 2010. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/147382/1/Livro-Patricia-Final-1.pdf>. Acesso em: 24 fev. 2020.

FANG, Zhongxiang *et al.* Active and intelligent packaging in meat industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 61, p. 60-71, 2017. DOI:10.1016/j.tifs.2017.01.002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224416304046>. Acesso em: 8 jan. 2022.

FERRI, Maura *et al.* From winery waste to bioactive compounds and new polymeric biocomposites: A contribution to the circular economy concept. **Journal of Advanced Research**, v. 24, p. 1-11, 2020. DOI: 10.1016/j.jare.2020.02.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2090123220300394>. Acesso em: 11 jan. 2022.

FONTANA, Ariel R.; ANTONIOLLI, Andrea; BOTTINI, Rubén. Grape pomace as a sustainable source of bioactive compounds: extraction, characterization, and biotechnological applications of phenolics. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 38, p. 8987-9003, 2013. DOI:10.1021/jf402586f. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf402586f>. Acesso em: 15 mar. 2022.

GAIKWAD, Kirtiraj K.; SINGH, Suman; NEGI, Yuvraj Singh. Ethylene scavengers for active packaging of fresh food produce. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, n. 2, p. 269-284, 2020. DOI:10.1007/s10311-019-00938-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-019-00938-1>. Acesso em: 5 mar. 2022.

GÓMEZ-ESTACA, Joaquín, *et al.* Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, n. 1, p. 42-51, 2014. DOI:10.1016/j.tifs.2013.10.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224413002288>. Acesso em: 21 abr. 2022.

GOUFO, Piebiep; SINGH, Rupesh Kumar; CORTEZ, Isabel. A reference list of phenolic compounds (including stilbenes) in grapevine (*Vitis vinifera* L.) roots, woods, canes, stems, and leaves. **Antioxidants**, v. 9, n. 5, p. 398, 2020. DOI:

10.3390/antiox9050398. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3921/9/5/398/pdf?version=1590572027>. Acesso em: 23 maio. 2022.

GRACIANO-VERDUGO, Abril Zoraida *et al.* Migration of  $\alpha$ -tocopherol from LDPE films to corn oil and its effect on the oxidative stability. **Food research international**, v. 43, n. 4, p. 1073-1078, 2010. DOI: 10.1016/j.foodres.2010.01.019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0963996910000372>. Acesso em: 15 fev. 2022.

GUTIÉRREZ, Tomy J. *et al.* Structural properties and in vitro digestibility of edible and pH-sensitive films made from guinea arrowroot starch and wastes from wine manufacture. **Carbohydrate Polymers**, v. 184, p. 135-143, 2018. DOI: 10.1016/j.carbpol.2017.12.039. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861717314467>. Acesso em: 19 fev. 2022.

IHS MARKIT. **2022 World Analysis - Polyethylene - Report**. IHS Markit, 2021. Disponível em: <https://connect.ihsmarkit.com/document/show/phoenix/4083270?connectPath=Search&searchSessionId=35a0435f-2f58-416d-9031-525dee63596c>. Acesso em: 26 jan. 2022.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos**, v.1, 4 ed., p. 597-598, 2008. Disponível em: [http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016\\_3\\_19/analisedealimentosial\\_2008.pdf](http://www.ial.sp.gov.br/resources/editorinplace/ial/2016_3_19/analisedealimentosial_2008.pdf). Acesso em: 25 abr. 2020.

INTERNATIONAL ORGANISATION OF VINE AND WINE (OIV). **2019 Wine Production – OIV First Estimations**. Paris: OIV, 2019. Disponível em: <https://www.oiv.int/public/medias/8778/eng-state-of-the-world-vine-and-wine-sector-april-2022-v6.pdf> Acesso em: 02 maio. 2022.

ISO/CIE 11664-4:2019 - Colorimetry — Part 4: **CIE 1976 L\*a\*b\* colour space**. Disponível em: <https://www.iso.org/obp/ui/#iso:std:iso-cie:11664:-4:ed-1:v1:en>. Acesso em: 7 ago. 2021.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). **Standard Method for the Analysis of Oils, Fats and Derivatives**; Paquot, C., Hautfenne, A. Blackwell Scientific Publications: London, U.K., 1987.

IYER, Krishnan A.; ZHANG, Lanhe; TORKELSON, John M. Direct use of natural antioxidant-rich agro-wastes as thermal stabilizer for polymer: Processing and recycling. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 4, n. 3, p. 881-889, 2016. DOI:10.1021/acssuschemeng.5b00945. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.5b00945>. Acesso em: 18 jun. 2022.

JARA-PALACIOS, María José. Wine Lees as a Source of Antioxidant Compounds. **Antioxidants**, v. 8, n. 2, p. 45, 2019. DOI: 10.3390/antiox8020045. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2076-3921/8/2/45>. Acesso em: 3 jul. 2022.

JIANG, Guangyang *et al.* Preparation and characterization of indicator films from carboxymethyl-cellulose/starch and purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) lam) anthocyanins for monitoring fish freshness. **International Journal of Biological Macromolecules**, [s. l.], v. 143, p. 359–372, 2020. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.12.024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019381632>. Acesso em: 1 jul. 2022.

JIMÉNEZ, Y. C. *et al.* Simplification of the dpph assay for estimating the antioxidant activity of wine and wine by-products. **FOOD chemistry**, v. 165, n.1, p. 198-204, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.05.106. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461400822X>. Acesso em: 19 maio. 2022.

JU, Yanlun *et al.* Anthocyanin profiles and color properties of red wines made from *Vitis davidii* and *Vitis vinifera* grapes. **Food Science and Human Wellness**, [s. l.], v. 10, n. 3, p. 335–344, 2021. DOI: 10.1016/j.fshw.2021.02.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213453021000343>. Acesso em: 28 abr. 2022.

KALPANA, S. *et al.* Trends in Food Science & Technology Intelligent packaging : Trends and applications in food systems. **Trends in Food Science & Technology**, v. 93, n.9, p. 145–157, 2019. DOI: 10.1016/j.fshw.2021.02.025. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213453021000343>. Acesso em: 4 maio. 2022.

KHOO, Hock Eng *et al.* Anthocyanidins and anthocyanins: colored pigments as food, pharmaceutical ingredients, and the potential health benefits. **Food & nutrition research**, v. 61, n. 1, p. 1361779, 2017. DOI: 10.1080/16546628.2017.1361779. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/16546628.2017.1361779>. Acesso em: 8 jun. 2022.

KIRSCHWENG, B. *et al.* Natural antioxidants as stabilizers for polymers. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 145, p. 25–40, 2017. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017302021>. Acesso em: 2 jul. 2022.

KUREK, Mia *et al.* Development and evaluation of a novel antioxidant and pH indicator film based on chitosan and food waste sources of antioxidants. **Food Hydrocolloids**, v. 84, n.1, p. 238-246, 2018. DOI:10.1016/j.foodhyd.2018.05.050. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X18305897>. Acesso em: 28 abr. 2022.

- LABUZA, Ted P.; BREENE, W. M. Applications of “active packaging” for improvement of shelf-life and nutritional quality of fresh and extended shelf-life foods 1. **Journal of food processing and preservation**, v. 13, n. 1, p. 1-69, 1989. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Theodore-Labuza/publication/20497183\\_Application\\_of\\_'Active\\_Packaging'\\_Technologies\\_for\\_the\\_Improvement\\_of\\_Shelf-Life\\_and\\_Nutritional\\_Quality\\_of\\_Fresh\\_and\\_Extended\\_Shelf-Life\\_Foods/links/565b3ef008ae4988a7ba76b3/Application-of-Active-Packaging-Technologies-for-the-Improvement-of-Shelf-Life-and-Nutritional-Quality-of-Fresh-and-Extended-Shelf-Life-Foods.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Theodore-Labuza/publication/20497183_Application_of_'Active_Packaging'_Technologies_for_the_Improvement_of_Shelf-Life_and_Nutritional_Quality_of_Fresh_and_Extended_Shelf-Life_Foods/links/565b3ef008ae4988a7ba76b3/Application-of-Active-Packaging-Technologies-for-the-Improvement-of-Shelf-Life-and-Nutritional-Quality-of-Fresh-and-Extended-Shelf-Life-Foods.pdf). Acesso em: 15 fev. 2022.
- LAGO-VANZELA, Ellen Silva *et al.* Phenolic composition of the Brazilian seedless table grape varieties BRS Clara and BRS Morena. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 15, p. 8314-8323, 2011. DOI: 10.1021/jf201753k. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf201753k>. Acesso em: 16 jun. 2022.
- LICCIARDELLO, Fabio *et al.* Rapid assessment of the effectiveness of antioxidant active packaging-Study with grape pomace and olive leaf extracts. **Food packaging and shelf life**, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2015. DOI: doi.org/10.1016/j.fpsl.2015.08.001. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289415300089>. Acesso em: 03 fev. 2022.
- LIMA, Giuseppina PP; VIANELLO, Fabio (Ed.). **Food Quality, Safety and Technology**. Botucatu/Padua: Springer, 2013.
- LOBO, Hubert; BONILLA, Jose V. (Ed.). **Handbook of plastics analysis**. Crc Press, 2003.
- LOPES, Wilson Araújo; FASCIO, Miguel. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química nova**, v. 27, p. 670-673, 2004. DOI:10.1590/S0100-40422004000400025. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/btRKspWLW7Fh84r7NBDjgKD/?lang=pt>. Acesso em: 13 mar. 2022.
- LÓPEZ DE DICASTILLO, Carol *et al.* Development of new antioxidant active packaging films based on ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH) and green tea extract. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 14, p. 7832-7840, 2011. DOI:10.1021/jf201246g. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf201246g>. Acesso em: 02 jun. 2022.
- LORRAIN, Bénédicte *et al.* Evolution of analysis of polyphenols from grapes, wines, and extracts. **Molecules**, v. 18, n. 1, p. 1076-1100, 2013. DOI: . Disponível em: . Acesso em: 10 mar. 2022.
- MAJER, Petra *et al.* Singlet oxygen scavenging by leaf flavonoids contributes to sunlight acclimation in *Tilia platyphyllos*. **Environmental and Experimental Botany**, v. 100, n.1, p. 1-9, 2014. DOI: 10.3390/molecules18011076. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/18/1/1076>. Acesso em: 23 abr. 2022.

MAN, Joshi Ujjwal.; PRASAD, Subedi Deepak. Surface treatment of high density polyethylene (HDPE) film using atmospheric pressure dielectric barrier discharge (APDBD) in air and argon. **International Research Journal of Engineering Science, Technology and Innovation (IRJESTI)**, v. 2, n. 1, p. 1-7, 2013.

MARTINS, Cristiana *et al.* Active polylactic acid film incorporated with green tea extract: Development, characterization and effectiveness. **Industrial crops and products**, v. 123, p. 100-110, 2018. DOI: 10.1016/j.indcrop.2018.06.056. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666901830565X>. Acesso em: 22 jun. 2022.

MATCHE, Rajeshwar S.; SREEKUMAR, R. K.; RAJ, Baldev. Modification of linear low-density polyethylene film using oxygen scavengers for its application in storage of bun and bread. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 1, p. 55-63, 2011. DOI: 10.1002/app.33718. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.33718>. Acesso em: 25 jan. 2022.

MELO, P. S. *et al.* Composição fenólica e atividade antioxidante de resíduos agroindustriais. **Ciência Rural, Santa Maria Online**, v. 1, n.1, p. 1–6, 2011. DOI:10.1590/S0103-84782011000600027. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/cr/a/C8XqRhhtwH4yZMyNQzZ9pHw/abstract/?lang=pt>. Acesso em: 17 mar. 2022.

MERINO-MIÑANO, María Fernanda; LUJÁN-HERRERA, Gladys Esmeralda; VEJARANO, Ricardo. Thermal stability of anthocyanins in grape skin extracts from red winemaking residues. In: **Brazilian Technology Symposium**. Springer, Cham, 2020. p. 740-749. DOI: 10.1007/978-3-030-75680-2\_82. Disponível em: [https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-75680-2\\_82](https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-030-75680-2_82). Acesso em: 27 abr. 2022.

NERÍN, Cristina *et al.* Stabilization of beef meat by a new active packaging containing natural antioxidants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 54, n. 20, p. 7840-7846, 2006. DOI:10.1021/jf060775c. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf060775c>. Acesso em: 27 abr. 2022.

NIXDORF, Suzana Lucy; HERMOSÍN-GUTIÉRREZ, Isidro. Brazilian red wines made from the hybrid grape cultivar Isabel: Phenolic composition and antioxidant capacity. **Analytica Chimica Acta**, v. 659, n. 1-2, p. 208-215, 2010. DOI: 10.1016/j.aca.2009.11.058. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267009015931>. Acesso em: 11 fev. 2022.

OZDEMIR, Murat; FLOROS, John D. Active food packaging technologies. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 44, n. 3, p. 185-193, 2004. DOI: 10.1080/10408690490441578. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10408690490441578>. Acesso em: 18 jan. 2022.

PEREIRA DE ABREU, D. A. *et al.* Natural antioxidant active packaging film and its effect on lipid damage in frozen blue shark (*Prionace glauca*). **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 12, n. 1, p. 50–55, 2011. DOI:

10.1016/j.ifset.2010.12.006. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S146685641000113X>. Acesso em:  
2 maio. 2022.

PEREIRA, Luíza Carla Lavinsky. **Desenvolvimento de filmes ativos antioxidantes de PVA incorporado com extrato do farelo da amêndoa de cacau**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Itapetinga, 2017.

PÉREZ-SERRADILLA, J.A.; LUQUE DE CASTRO, M.D. Microwave-assisted extraction of phenolic compounds from wine lees and spray-drying of the extract. **Food Chem**, v. 124, n.1, p. 1652–1659, 2011. DOI:  
10.1016/j.foodchem.2010.07.046. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461000899X>. Acesso em:  
14 nov. 2021.

PULIGUNDLA, Pradeep; JUNG, Junho; KO, Sanghoon. Carbon dioxide sensors for intelligent food packaging applications. **Food Control**, v. 25, n. 1, p. 328-333, 2012. DOI: 10.1016/j.foodcont.2011.10.043. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713511004610>. Acesso em:  
22 abr. 2022.

QIN, Yan *et al.* Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. **International journal of biological macromolecules**, v. 134, p. 80-90, 2019. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.05.029. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813019316721>. Acesso em:  
15 jun. 2022.

RAHMAN, Khalid. Studies on free radicals, antioxidants, and co-factors. **Clinical interventions in aging**, v. 2, n. 2, p. 219, 2007. Disponível em:  
<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2684512/>. Acesso em: 17 fev. 2020.

RAI, Sudheer; DUTTA, P. K.; MEHROTRA, G. K. Natural Antioxidant and Antimicrobial Agents from Agrowastes: An Emergent Need to Food Packaging. **Waste and Biomass Valorization**, v. 0, n. 0, p. 1-12, 2018. DOI:10.1007/s12649-018-0498-0. Disponível em:  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s12649-018-0498-0>. Acesso em: 14 jan. 2022.

RASAD, Priyanka; KOCHHAR, Anita. Active packaging in food industry: a review. **Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology**, v. 8, n. 5, p.1-7, 2014. Disponível em:  
[https://www.academia.edu/6219999/Active\\_and\\_Intelligent\\_Packaging\\_Food\\_Research\\_and\\_Development\\_A\\_Review?from=cover\\_page](https://www.academia.edu/6219999/Active_and_Intelligent_Packaging_Food_Research_and_Development_A_Review?from=cover_page). Acesso em: 29 maio. 2022.

REINALDO, Juciklécia S. *et al.* Influence of grape and acerola residues on the antioxidant, physicochemical and mechanical properties of cassava starch biocomposites. **Polymer Testing**, v. 93, p. 107015, 2021. DOI:  
10.1016/j.polymertesting.2020.107015. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941820322443>. Acesso em: 3 jul. 2022.

REIS, Gabriel M. *et al.* Vitis vinifera L. cv Pinot noir pomace and lees as potential sources of bioactive compounds. **International journal of food sciences and nutrition**, v. 67, n. 7, p. 789-796, 2016. DOI: 10.1080/09637486.2016.1204595.

Disponível em:

<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09637486.2016.1204595>. Acesso em: 13 maio. 2022.

RIBEIRO, Jéssica Souza *et al.* Natural antioxidants used in meat products: A brief review. **Meat science**, v. 148, n. October, p. 181–188, 2019. DOI:

10.1016/j.meatsci.2018.10.016. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309174018303577>. Acesso em: 15 abr. 2022.

RODRIGUES, Eliseu; MARIUTTI, Lilian RB; MERCADANTE, Adriana Z. Carotenoids and phenolic compounds from Solanum sessiliflorum, an unexploited Amazonian fruit, and their scavenging capacities against reactive oxygen and nitrogen species. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 61, n. 12, p. 3022-3029, 2013. DOI: 10.1021/jf3054214. Disponível em:

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf3054214>. Acesso em: 12 fev. 2022.

ROMERO-DÍEZ, Rut *et al.* Phenolic characterization of aging wine lees: Correlation with antioxidant activities. **Food chemistry**, v. 259, n.1, p. 188-195, 2018. DOI:

10.1016/j.foodchem.2018.03.119. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814618305624>. Acesso em: 14 maio. 2022.

RUFINO, M. D. S. M. *et al.* Metodologia científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela captura do radical livre DPPH. **Embrapa**

**Agroindústria Tropical-Comunicado Técnico (INFOTECA-E)**, 2007. Disponível em: <https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/bitstream/doc/426953/1/Cot127.pdf>.

Acesso em: 07 dez. 2021.

SABATINI, Katie Clay. Advanced Food Packaging. **Nutrition**, v. 2, p. 1-5, abr. 2019.

Disponível em: <https://www.anfonline.org/docs/default-source/legacy-docs/docs/ce-articles/fpc042019.pdf>. Acesso em: 03 fev. 2021.

SADEGHI, Ehsan; KARAMI, Farahnaz; ETMINAN, Alireza. The effect of Ferulago angulata (Schlecht) Boiss essential oil on stabilization of sunflower oil during accelerated storage. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 41, n. 1, p. e12745, 2017. DOI:10.1111/jfpp.12745. Disponível em:

<https://ifst.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jfpp.12745>. Acesso em: 22 jun. 2022.

SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves; BRAGA, Paulo Fernando Almeida. **Tratamento de minérios: práticas laboratoriais**. CETEM/MCT, 2007.

SANCHES-SILVA, Ana *et al.* Trends in the use of natural antioxidants in active food packaging: a review. **Food Additives & Contaminants: Part A chemistry**,

**analysis, control, exposure and risk assessment**, Berlim, v. 31, n. 3, p. 374-395, 2014. DOI: 10.1080/19440049.2013.879215. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19440049.2013.879215>. Acesso em: 13 nov. 2021.

SANGAJ, Nivedita S.; MALSHE, V. C. Permeability of polymers in protective organic coatings. **Progress in Organic coatings**, v. 50, n. 1, p. 28-39, 2004. DOI:10.1016/j.porgcoat.2003.09.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0300944003002248>. Acesso em: 01 ago. 2022.

SCHAICH, Karen M. Lipid oxidation: theoretical aspects. **Bailey's industrial oil and fat products**, 2005. DOI: 10.1002/047167849X.bio067. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/047167849X.bio067>. Acesso em: 01 set. 2022.

SELANI, M. M. *et al.* Wine industry residues extracts as natural antioxidants in raw and cooked chicken meat during frozen storage. **Meat science**, v. 88, n. 3, p. 397-403, 2011. DOI: 10.1016/j.meatsci.2011.01.017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0309174011000301>. Acesso em: 19 jun. 2022.

SERANTÓPOULOS, Claire; COFCEWICZ, L. S. Embalagens ativas para produtos perecíveis. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v. 28, n.3, p. 1-12, 2016. Disponível em: [http://www.ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v28n3/artigos/v28n3\\_artigo3.pdf](http://www.ital.agricultura.sp.gov.br/arquivos/cetea/informativo/v28n3/artigos/v28n3_artigo3.pdf). Acesso em: 25 maio. 2022.

SOARES, Nilda de Fátima Ferreira, *et al.* Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Ceres**, v.56, n.4, p. 370-378, 2015. Disponível em: <https://www.redalyc.org/pdf/3052/305226808003.pdf>. Acesso em: 14 maio. 2022.

TALÓN, Emma *et al.* Antioxidant starch-based films with encapsulated eugenol. Application to sunflower oil preservation. **Lwt**, v. 113, p. 108290, 2019. DOI: 10.1016/j.lwt.2019.108290. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0023643819306309>. Acesso em: 22 abr. 2022.

TAO, Y. *et al.* Ultrasound-assisted extraction of phenolics from wine lees: Modeling, optimization and stability of extracts during storage. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 21, n. 2, p. 706–715, 2014. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.09.005. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417713002162>. Acesso em: 15 fev. 2022.

TAVARES, Felipe Fernando da Costa *et al.* Thermal treatment of açai (Euterpe oleracea) fiber for composite reinforcement. **Polímeros**, v. 30, 2020. DOI: 10.1590/0104-1428.09819. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/ZWznZsT8RsLvQ4fshfQJPXc/?format=html&lang=en>. Acesso em: 22 abr. 2022.

TEIXEIRA, M. *et al.* Phenolic composition of grape and winemaking by-products of brazilian hybrid cultivars brs violeta and brs lorena. **FOOD chemistry**, v. 159, n.1, p. 95–105, 2014. DOI: 10.1016/j.foodchem.2014.02.163. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0308814614003665>. Acesso em: 13 abr. 2022.

TSUKADA, Mana *et al.* Microbicidal action of photoirradiated aqueous extracts from wine lees. **Journal of food science and technology**, v. 53, n. 7, p. 3020-3027, 2016. DOI: 10.1007/s13197-016-2273-1. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13197-016-2273-1>. Acesso em: 14 maio. 2022.

VERMEIREN, L. *et al.* Development in the active packaging of foods. **Journal of Food Technology in Africa**, v. 5, n. 1, p. 6-13, 2000. DOI: 10.4314/jfta.v5i1.19249. Disponível em: <https://www.ajol.info/index.php/jfta/article/view/19249>. Acesso em: 7 abr. 2022.

VILELA, Carla *et al.* A concise guide to active agents for active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 80, p. 212-222, 2018. DOI: 10.1016/j.tifs.2018.08.006. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0924224418302760>. Acesso em: 11 jun. 2022.

WYRWA, J.; BARSKA, A. Innovations in the food packaging market : active packaging. **European Food Research and Technology**, v. 243, n. 0, p. 1681-1692, 2017. DOI: 10.1007/s00217-017-2878-2. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00217-017-2878-2>. Acesso em: 13 maio. 2022.

YILDIRIM, Selçuk *et al.* Active packaging applications for food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 17, n. 1, p. 165-199, 2018. DOI: 10.1111/1541-4337.12322. Disponível em: <https://ift.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1541-4337.12322>. Acesso em: 20 dez. 2021.

YONG, Huimin *et al.* Effects of anthocyanin-rich purple and black eggplant extracts on the physical, antioxidant and pH-sensitive properties of chitosan film. **Food Hydrocolloids**, v. 94, p. 93-104, 2019. DOI: /10.1016/j.foodhyd.2019.03.012. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X19302632>. Acesso em: 6 abr. 2022.

YONG, Huimin; LIU, Jun. Recent advances in the preparation, physical and functional properties, and applications of anthocyanins-based active and intelligent packaging films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 26, p. 100550, 2020. DOI: 10.1016/j.fpsl.2020.100550. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214289420305688>. Acesso em: 18 mar. 2022.

ZIA, Jasim *et al.* Low-density polyethylene/curcumin melt extruded composites with enhanced water vapor barrier and antioxidant properties for active food

packaging. **Polymer**, v. 175, p. 137-145, 2019. DOI:  
10.1016/j.polymer.2019.05.012. Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386119304276>. Acesso em:  
27 abr. 2022.

**APÊNDICE A** - Características cromatográficas, absorção no UV-Vis e dados do espectro de massas dos compostos fenólicos do extrato etanólico do resíduo da vinificação analisados por HPLC-DAD-MS

Tr <sup>a</sup> (min)	λ <sub>max</sub> <sup>b</sup> (nm)	Massa Exata	[M+H] <sup>+</sup>	MS2(+)	[M-H] <sup>-</sup>	MS2 (-)	Composto
12	279	170,0215	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	169,0108	ND <sup>c</sup>	Ácido Gálico
14,6	277	332,0743	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	331,0568	125,0205 / 169,0148	Galoil-O-hexoside
17,5	325	312,0481	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	311,0304	135,0411 / 179,0299	Ácido Caftárico
18,8	277/526	465,387	465,1153	303,0594	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Delfinidina 3-O-hexoside
20,8	277	290,079	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	289,0678	123,0412	Catequina
21	279/527	449,1084	449,1140	287,0630 / 449,1183	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Cianidina 3-O- glucoside
21,5	276/529	479,1189	479,1243	317,0746 / 479,1288	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Petunidina 3-O-hexozide
22,1	275	578,14,21	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	577,1071	125,0180 / 161,0213 / 245,0622 / 289,0598 / 407,0695	Isômero (epi)catequina
23,1	279/527	463,1240	463,1298	301,0763 / 463,1303	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Peonidina-3-O-hexozide
23,5	277	290,079	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	289,0598	123,0423	(-)-Epicatequina
23,6	279/525	493,1346	493,1419	331,0884 / 493,1415	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Malvidina 3-O-glucoside
29,5	280	464,0955	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	463,0701	178,9942 / 300,0164	Quercetina 3-O-hexoside
29,9	281/258	611,1400	611,1467	303,0556	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Delfinidina 3-O-(6-O-p-coumaril) glucoside
31,4	281/523	595,1451	595,1454	287,0568	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Cianidina 3-(6-O-p-coumaril) glucoside
33,2	278/529	639,1713	639,1752	331,0839	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Malvidina 3-O-(6-O-p-coumaril) glucoside

<sup>a</sup> Tempo de retenção na coluna C18; <sup>b</sup> Absorbância máxima; <sup>c</sup> Não Detectado

Fonte: Elaborado pela autora.

**APÊNDICE B - Características cromatográficas, absorção no UV-Vis e dados do espectro de massas dos compostos fenólicos do extrato metanólico do resíduo da vinificação analisados por HPLC-DAD-MS.**

Tr <sup>a</sup> (min)	λ <sub>max</sub> <sup>b</sup> (nm)	Massa Exata	[M+H] <sup>+</sup>	MS2(+)	[M-H] <sup>-</sup>	MS2 (-)	Composto
11,7	269,5	170,0215	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	169,0059	ND <sup>c</sup>	Ácido Gálico
14,6	277	332,0743	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	331,0558	125,0213 / 169,0106	Galoil-O-hexoside
17,4	325	312,0481	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	311,0295	135,0449 / 179,0320	Ácido Caftárico
18,8	277/526	465,387	465,0917	303,0443	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Delfinidina 3-O-hexoside
20,8	283	290,079	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	289,0617	123,0416	Catequina
21,5	276 / 529	479,1189	479,1084	317,0587 / 479,1086	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Petunidina 3-O-hexozide
22,1	275	578,14,21	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	577,1143	125,0221 / 161,0226 / 245,0745 / 289,0613 / 407,0656	Isômero (epi)catequina
23,2	279 / 527	463,1240	463,1119	301,0652 / 463,1083	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Peonidina 3-O-hexozide
23,5	283	290,079	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	289,0621	123,0396	(-)-Epicatequina
23,6	279 / 525	493,1346	493,1190	331,0735 / 493,1206	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Malvidina 3-O-glucoside
29,6	279	464,0955	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	463,0695	300,0190	Quercetina 3-O-hexoside
29,7	279/ 528	611,1400	611,1224	316,6815 / 613,1087	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Delfinidina 3-O-(6-O-p-coumaril)glucoside
31,5	281 / 523	595,1451	595,1305	287,0498 / 595,1251	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Cianidina 3-(6-O-p-coumaril) glucoside
33,2	278 / 529	639,1713	639,1473	331,0724 / 639,1473	ND <sup>c</sup>	ND <sup>c</sup>	Malvidina 3-O-(6-O-p-coumaril) glucoside

<sup>a</sup> Tempo de retenção na coluna C18; <sup>b</sup> Absorbância máxima; <sup>c</sup> Não Detectado

Fonte: Elaborado pela autora.