

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

**Desenvolvimento de filme biodegradável de alginato de sódio com adição de extrato de
erva-mate**

Leonardo Braun Pinto de Queiroz

Porto Alegre
2019

Leonardo Braun Pinto de Queiroz

Desenvolvimento de filme biodegradável de alginato de sódio com adição de extrato de erva-mate

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

Orientador: Prof. Dr. Alessandro de Oliveira Rios

Porto Alegre

2019

CIP - Catalogação na Publicação

Queiroz, Leonardo
Desenvolvimento de filme biodegradável de alginato
de sódio com adição de extrato de erva-mate / Leonardo
Queiroz. -- 2019.
47 f.
Orientador: Alessandro de Oliveira Rios.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Curso de
Engenharia de Alimentos, Porto Alegre, BR-RS, 2019.

1. Embalagem. 2. Antioxidante. 3. Óleo de Girassol.
I. de Oliveira Rios, Alessandro, orient. II. Título.

Trabalho de Conclusão de Curso

Desenvolvimento de filme biodegradável de alginato de sódio com adição de extrato de erva-mate

Leonardo Braun Pinto de Queiroz

Aprovada em: __/__/____

Alessandro de Oliveira Rios
Orientador
Doutor em Ciência de Alimentos

Plinho Francisco Hertz
Banca 1
Doutor em Ciência de Alimentos

Andréa Bercini Martins
Banca 2
Mestre em Engenharia

RESUMO

A utilização de embalagens em alimentos exerce uma influência significativa na qualidade do produto final, sendo a indústria alimentícia a principal responsável pela geração de resíduos de embalagens plásticas. Devido à crescente exigência dos consumidores por produtos que não agridam ao meio ambiente tem-se buscado alternativas para substituição desses materiais. Os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de fontes naturais e possuem altas taxas de biodegradação e podem ou não interagir com os alimentos, apresentando capacidade de melhorar a conservação do alimento e aumentar sua vida de prateleira. Além disso esses materiais podem ser adicionados de substâncias bioativas com potencial antioxidante o que previne as reações de deterioração dos alimentos. Diante disso, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da incorporação de extrato de erva-mate (10, 20 e 40%) em filmes de alginato de sódio complexado com cloreto de cálcio em relação às suas características físico-químicas e sua atividade antioxidante pelo método acelerado de oxidação de óleo de girassol em relação ao filme controle de alginato de sódio sem adição de extrato de erva-mate. Os filmes com maior incorporação de extrato de erva-mate, de 20% e 40%, apresentaram melhores resultados em relação à permeabilidade ao vapor de água com valores de $0,16 \pm 0,02$ e $0,13 \pm 0,01 \text{ g.mm.h}^{-1}.\text{m}^2.\text{kPa}^{-1}$, respectivamente. Em relação às propriedades ópticas o filme com maior concentração de extrato apresentou maior opacidade ($7,47 \pm 0,19 \%$) e melhor barreira à luz UV. O filme com adição de 20 % de extrato de erva-mate apresentou as melhores propriedades mecânicas, tanto para tensão de ruptura ($15,76 \pm 1,47 \text{ MPa}$) quanto para alongação ($53,61 \pm 3,23 \%$). Para a avaliação da capacidade antioxidante dos filmes foi utilizada a melhor formulação em relação às características avaliadas previamente, sendo o filme com 20 % de extrato foi aquele que apresentou os melhores resultados. Após o período de 21 dias o óleo armazenado no filme ativo permaneceu abaixo do limite máximo para índice de peróxidos permitido pelo *Codex Alimentarius*. Portanto a adição de extrato de erva-mate em filmes biodegradáveis de alginato de sódio apresentou melhora em suas propriedades mecânicas e propiciaram uma inibição da oxidação lipídica quando utilizado como embalagem para óleo de girassol.

Palavras-chave: Embalagem. Antioxidante. Óleo de Girassol.

ABSTRACT

The use of packaging in food has a significant influence on the quality of the final product, being the food industry primarily responsible for the generation of plastic packaging waste. Due to the growing demand from consumers for products that do not harm the environment, alternatives have been sought to replace these materials. Biodegradable polymers can be obtained from natural sources and have high biodegradation rates and may or may not interact with food, having the ability of improving food preservation and increasing shelf life. Besides, these materials can be added with bioactive substances with antioxidant potential which prevents food spoilage reactions. Therefore, the aim of this research was to evaluate the influence of the incorporation of yerba mate extract (10, 20 and 40%) in calcium chloride complexed sodium alginate films in relation to their physicochemical characteristics and antioxidant activity by the accelerated sunflower oil oxidation method in relation to the sodium alginate control film without addition of yerba mate extract. The films with higher incorporation of yerba mate extract, 20% and 40%, showed better results regarding water vapor permeability with values of 0.16 ± 0.02 e 0.13 ± 0.01 g.mm.h⁻¹.m⁻².kPa⁻¹, respectively. Regarding the optical properties, the film with the highest extract concentration showed higher opacity ($7.47 \pm 0.19\%$) and a better barrier to UV light. The film with the addition of 20% yerba mate extract, showed the best mechanical properties for tensile strength (15.76 ± 1.47 MPa) and elongation ($53.61 \pm 3.23\%$). For the evaluation of the antioxidant capacity of the films, the best formulation was used in relation to the characteristics previously evaluated, being the film with 20% of extract that presented the best results. After 21 days, the oil stored in the active film remained below the maximum peroxide index limit allowed by *Codex Alimentarius*. Therefore, the addition of yerba mate extract in biodegradable sodium alginate films improved its mechanical properties and provided an inhibition of lipid oxidation when used as sunflower oil packaging.

Keywords: Packing. Antioxidant. Sunflower oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estruturas molecular de blocos de ácido urônico na composição do alginato	14
Figura 2 – Estrutura molecular do alginato de sódio	15
Figura 3 – Ligações dos íons cálcio e as cadeias poliméricas do alginato de sódio	16
Figura 4 – Estrutura molecular da quercetina.....	19
Figura 5 – Fluxograma de produção de filmes de alginato de sódio complexado com cálcio adicionado de extrato de erva-mate em diferentes concentrações	23
Figura 6 – Filme de alginato de sódio complexado com cálcio adicionado de extrato de erva-mate 20% (a) e filme controle (b).....	23
Figura 7 – Análise de solubilidade dos filmes biodegradáveis em água	25
Figura 8 – Análise de propriedades mecânicas, texturômetro modelo TA.XT	27
Figura 9 – Filme de alginato de sódio complexado com cálcio adicionado de extrato de erva-mate 20% (a) e filme controle (b).....	28
Figura 10 – Câmara contendo filmes biodegradáveis e controles aberto e fechado contendo óleo de girassol.....	28
Figura 11 – Índice de peróxidos (mEq/kg) do óleo de girassol armazenado a 30°C em diferentes embalagens	36
Figura 12– Índice de dienos conjugados (g/100g) do óleo de girassol armazenado a 30°C em diferentes embalagens.....	38
Figura 13 – Índice de trienos conjugados (g/100g) do óleo de girassol armazenado a 30°C em diferentes embalagens	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de umidade e permeabilidade ao vapor d'água dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate	30
Tabela 2 – Parâmetros de cor L*, a e b dos filmes dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate	33
Tabela 3 – Transmitância (%) em diferentes comprimentos de onda (nm) dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate	33
Tabela 4 – Espessura e Propriedades Mecânicas de alongação, força de ruptura e módulo de Young dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate	35

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO GERAL.....	12
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	12
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS.....	13
3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ALGINATO DE SÓDIO	14
3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES	16
3.4 ERVA-MATE.....	18
3.5 FILMES BIODEGRADÁVEIS COM EXTRATO DE ERVA-MATE	20
4 MATERIAL E MÉTODOS	22
4.1 MATERIAL	22
4.2 MÉTODOS.....	22
4.2.1 Extrato de erva-mate.....	22
4.2.2 Elaboração dos filmes.....	22
4.2.3 Espessura	24
4.2.4 Umidade.....	24
4.2.5 Solubilidade.....	24
4.2.6 Permeabilidade ao vapor d'água	25
4.2.7 Cor	25
4.2.8 Transmitância e opacidade.....	26
4.2.9 Propriedades mecânicas.....	26
4.2.10 Estabilidade oxidativa do óleo de girassol.....	27
4.2.11 Análise estatística.....	29
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS	30

5.1.1 Teor de umidade	30
5.1.2 Solubilidade.....	30
5.1.3 Permeabilidade ao vapor d'água	31
5.1.4 Cor	32
5.1.5 Transmitância e opacidade.....	33
5.1.6 Espessura e propriedades mecânicas.....	34
5.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE GIRASSOL.....	35
5.2.1 Determinação do índice de peróxidos	35
5.2.2 Determinação de dienos e trienos conjugados	37
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	39
REFERÊNCIAS	40

1 INTRODUÇÃO

As embalagens têm como principal função o aumento da vida de prateleira dos alimentos, além da preservação de suas características sensoriais, protegendo-os mecanicamente e evitando contaminação microbiológica e química. As embalagens provenientes de polímeros originados do petróleo são as mais utilizadas por possuírem excelentes características mecânicas em relação à tensão de ruptura e alongação (CAZÓN et al., 2017). Porém, por apresentarem excelente estabilidade química e biológica, além de um descarte incorreto, esses materiais possuem um elevado tempo de degradação, sendo responsáveis diretos pelo aumento da poluição do meio ambiente.

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis surge como uma alternativa para a substituição do uso de polímeros sintéticos a base de petróleo. Entre os biopolímeros mais estudados pode-se destacar os lipídicos, proteicos e a base de polissacarídeos. Os filmes a base de polissacarídeos apresentam boas propriedades a barreira ao oxigênio e são facilmente maleáveis, além de apresentarem baixo custo (NORAJIT; KIM; RYU, 2010). Dentro deste grupo destaca-se o alginato de sódio, um polissacarídeo extraído de algas marinhas marrons pertencentes à classe *Phaeophyceae* (RAYMENT et al., 2009). Este composto é considerado apropriado para a produção de filmes biodegradáveis uma vez que possui afinidade com água, elevada taxa de biodegradabilidade, além de ser biocompatível com o organismo humano. O alginato de sódio pode formar ligações cruzadas com íons bivalentes, como íons de cálcio, formando gel insolúvel, termorresistente e com capacidade de formação de filme (FUNAMI et al., 2009).

Além do interesse da população por produtos que contribuam menos com o impacto ambiental devido ao descarte de embalagens, há também um crescente no interesse do consumidor por uma alimentação mais saudável. Segundo Luz e Packer (2007), há uma maior procura da população por produtos naturais, uma vez que esses são menos agressivos à saúde, visando o seu bem estar. A incorporação de compostos naturais antioxidantes em embalagens biodegradáveis pode representar uma alternativa para a redução do impacto ambiental, além de auxiliar no aumento da vida de prateleira de alimentos gordurosos que são propícios à oxidação lipídica, responsável pela formação de compostos indesejáveis.

Diversos compostos naturais têm sido extraídos de vegetais e incorporados em filmes a fim de obter ação antioxidante nas embalagens (CARVALHO et al., 2013; NORAJIT; KIM; RYU, 2010; FARIAS, 2019; JARAMILLO et. al, 2015; MACHADO et al., 2012). Dentre esses,

pode-se destacar a erva-mate, a qual apresenta em sua composição compostos fenólicos como flavonoides (quercetina e rutina), ácido clorogênico e taninos. Uma vez que esses compostos possuem atividade antioxidante, o uso do extrato aquoso à base de erva-mate pode representar uma alternativa à utilização de aditivos sintéticos quando incorporado em filmes biodegradáveis a fim de obter uma embalagem ativa.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver e caracterizar filmes biodegradáveis a base de alginato de sódio complexados com íons de cálcio e adicionados de extrato de erva-mate em diferentes concentrações.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver de filmes biodegradáveis de alginato de sódio complexado com íons cálcio pela técnica de *casting* adicionados de diferentes concentrações (10%, 20% e 40%) de extrato de erva-mate;
- Avaliar a influência da adição de extrato de erva-mate na solução filmogênica nos parâmetros de umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água, cor e transmitância;
- Caracterizar as propriedades mecânicas, como tensão de ruptura e alongação, dos filmes desenvolvidos incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate;
- Determinar atividade antioxidante dos filmes biodegradáveis pelo método acelerado de oxidação de óleo de girassol.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 FILMES BIODEGRADÁVEIS

As embalagens de alimentos exercem diversas funções relacionadas às etapas de conservação, manutenção da qualidade e segurança, atuando como barreira contra fatores externos causadores de deterioração microbiológica e química (JORGE, 2013), o que contribui para a redução no desperdício de alimentos na cadeia produtiva (VERGHESE et al., 2013). Os polímeros sintéticos, de origem petroquímica, são frequentemente utilizados na elaboração de embalagens alimentícias, pois possuem alta estabilidade mecânica e química. Além disso apresentam alta propriedade de barreira à gases e têm baixo custo de matéria prima e produção (THARANATHAN, 2003). Por outro lado, devido a sua elevada estabilidade física, química e biológica esses materiais possuem lenta biodegradação, não sendo considerados biodegradáveis, sendo que seu descarte inadequado representa um risco de poluição ambiental e apresenta-se como um dos principais problemas mundiais (SUL; COSTA, 2014).

O emprego de embalagens biodegradáveis representa uma das possibilidades para a redução no consumo de materiais plásticos convencionais, uma vez que são produzidos a partir de polímeros com altas taxas de biodegradação (LANDIM et al., 2016). Os polímeros utilizados na elaboração dessas embalagem podem ser degradados pela ação de enzimas ou de microrganismos, como fungos e bactérias (GRIFFIN, 1994). No processo de biodegradação são convertidos em substâncias mais simples e rearranjados através dos ciclos do carbono, enxofre e nitrogênio (ROSA; FILHO, 2003).

Materiais biodegradáveis, alternativos às embalagens convencionais, vêm sendo estudados e são constituídos basicamente por pelo menos um polímero formador de filme, solvente (água, etanol, água/etanol, entre outros.), plastificante (glicerol, sorbitol, etc.) e agente ajustador de pH (ácido acético, hidróxido de amônio, etc.) (BERTAN et al., 2003).

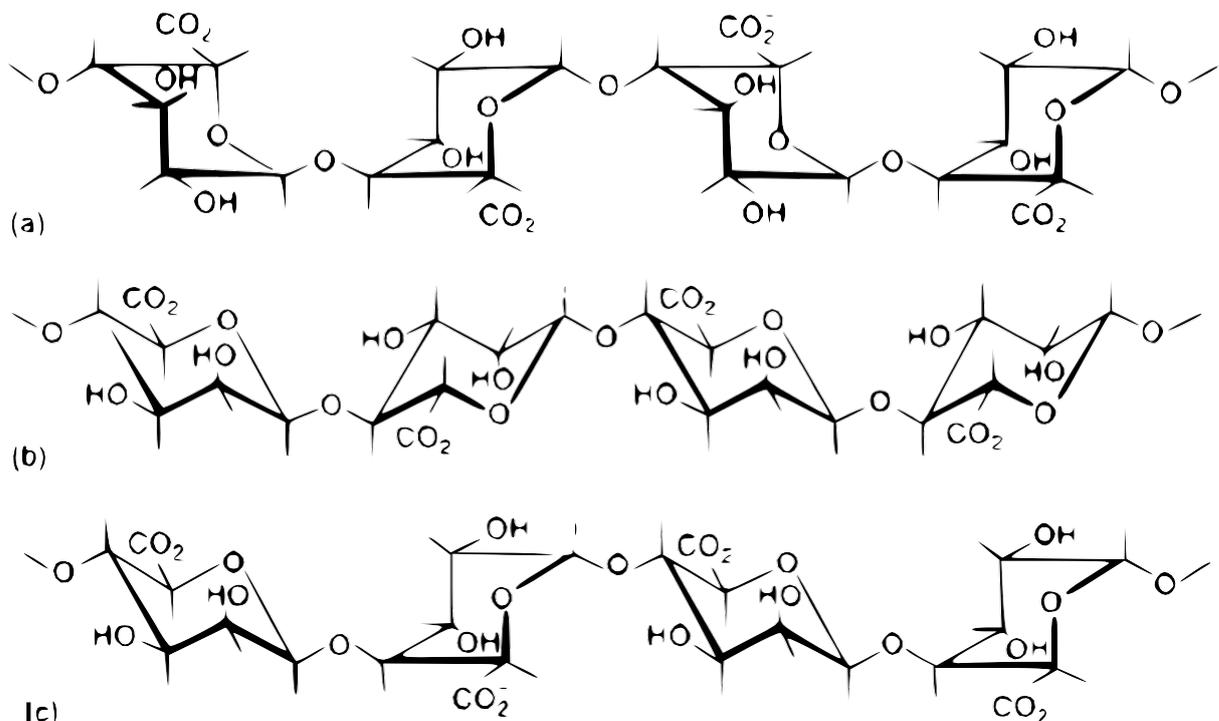
Segundo Norajit, Kim e Ryu (2010), os polímeros formadores de filmes podem ser classificados em três classes: lipídios, como ceras e ácidos graxos (PÉREZ-GAGO; RHIM, 2014); proteínas, incluindo colágeno, caseína, gelatina, proteína de soja e zeína (HOSSEINI et al., 2013; JIA; FANG; YAO, 2009; CHAMBI; GROSSO, 2006); e polissacarídeos como alginato, amido, celulose e pectina (FILHO et al., 2019; LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; BIERHALZ; SILVA; KIECKBUSCH, 2012). Os filmes à base de lipídios em geral apresentam boas propriedades de barreira ao vapor d'água e gases, porém não apresentam alta resistência em relação às suas propriedades mecânicas (MORILLON et al., 2002). Por outro

lado, os filmes à base de proteínas e polissacarídeos, comumente possuem boas propriedades de mecânicas, porém em relação à barreira ao vapor d'água são menos eficientes que os filmes lipídicos (GENNADIOS, 1994).

3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS DE ALGINATO DE SÓDIO

O alginato é um polissacarídeo extraído da parede celular de algas marrons (FUNAMI et al., 2009), onde está complexado com minerais de cálcio, potássio ou sódio (GOMEZ et al., 2009). O alginato produzido para fins comerciais é extraído das algas marinhas marrons pertencentes à classe Phaeophyceae, principalmente das espécies *Laminaria hyperborea*, *Macrocystis pyrifera* e *Ascophyllum nodosum* (RAYMENT et al., 2009; GOMEZ et al., 2009). Esse polissacarídeo representa cerca de 25 a 45% do peso seco das algas, variando de acordo com a espécie, tipo e idade dos tecidos celulares (RINAUDO, 2014). São compostos de cadeia linear constituídos por ácidos (1,4)-L-gulurônico (GG) (a), (1,4)-D-manurônico (MM) (b) ou em sequências alternadas, chamadas heteropoliméricas (MG) (c) ligados por ligação glicosídica (Figura 1).

Figura 1 – Estruturas molecular de blocos de ácido urônico na composição do alginato



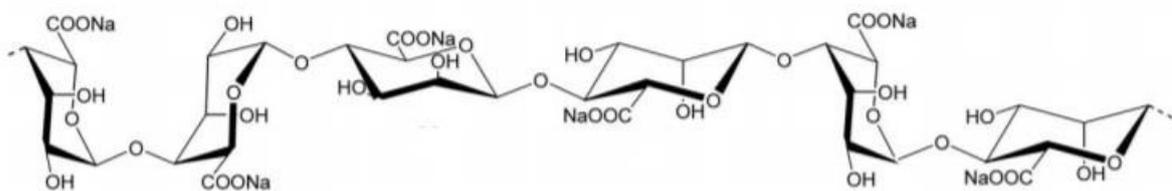
Fonte: RINAUDO, 2014

Em temperatura ambiente, o ácido algínico é insolúvel, porém solubiliza-se em temperaturas elevadas. Porém, os sais de sódio, cálcio e potássio do ácido algínico são hidrossolúveis, sendo preferidos para o emprego na indústria de alimentos (GARCIA-CRUZ, 2008).

Uma vez que o alginato de sódio é hidratado há um aumento da viscosidade do líquido dependendo da sua concentração (YANG; CHEN; FANG, 2009). A solubilidade ocorre devido a presença de grupos carboxil presente nas unidades de açúcar, que são completamente ionizados formando uma força de repulsão entre as cadeias (BELITZ; GROSCH, 1997).

O alginato de sódio (Figura 2) tem sido amplamente utilizado como aditivo em formulações de sorvetes, misturas para bolos, massas e produtos lácteos em geral. Além disso, possui boas propriedades de formação de filme e coberturas devido a suas propriedades coloidais, como compactação, estabilização, suspensão, formação de filmes e géis (MOE, 1995). Por apresentarem natureza hidrofílica, os filmes são eficientes em relação à embalagem de óleos e gorduras.

Figura 2 – Estrutura molecular do alginato de sódio



Fonte: (ZAISSO et al., 2015)

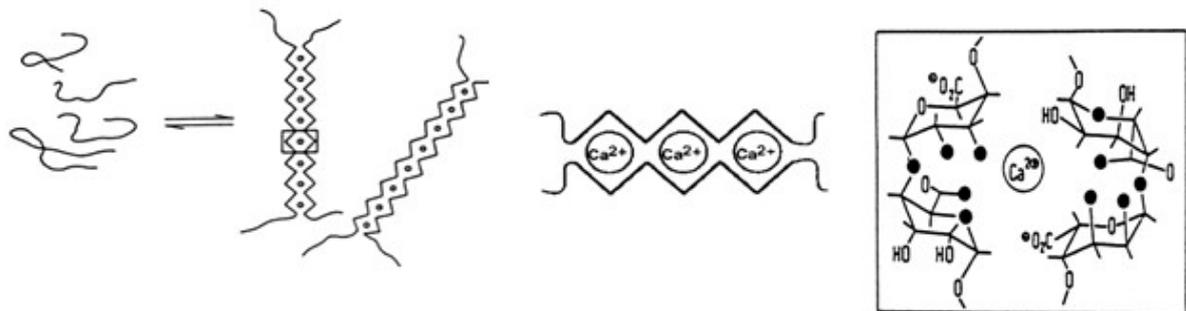
Na solubilização de alginato de sódio em uma solução contendo íons di ou trivalentes ocorre à formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas. Durante esta reação ocorre a transformação do alginato solúvel para a forma insolúvel, assim forma-se um gel insolúvel, termorresistente, sendo estável a temperaturas entre 0 e 100°C e com capacidade para formação de filmes (FUNAMI et al., 2009; GALUS; LENART, 2013; LIU et al., 2016). Dentre os íons, o cálcio é mais efetivo, porém podem-se usar magnésio, manganês, alumínio, ferro e íons férricos, sendo que no setor de alimentos o íon cálcio é o mais empregado devido a sua maior segurança a saúde humana (CAZÓN et al., 2017).

Esse mecanismo de gelificação é um processo de troca iônica, no qual o sódio do alginato é trocado com o cálcio presente no meio gelificante através de uma ligação química

entre dois grupos carboxila presentes em resíduos de ácido poligulurônico adjacentes. Os íons de cálcio têm por função manter as cadeias de alginato unidas por interações iônicas produzindo gel com estrutura de rede tridimensional (KING, 1983).

Segundo Funami et al. (2009) os íons adicionados possuem uma maior probabilidade de interação com os compostos GG, devido a conformação axial adequada para a formação de ligações cruzadas entre as substâncias. A composição dos monômeros adicionados influenciam nas características dos filmes a serem produzidos. Segundo Moe (1995) aqueles que apresentam maior concentração de grupos GG vão formar filmes mais duros e quebradiços, enquanto aqueles que apresentarem predomínio do grupo MM serão mais elásticos. O modelo que melhor descreve a formação do gel foi descrito por Thom et al. (1982) sendo denominado de caixa de ovo (Figura 3):

Figura 3 – Ligações dos íons cálcio e as cadeias poliméricas do alginato de sódio



Fonte: (ARUN, 2013)

Ainda durante o desenvolvimento dos filmes a base de alginato de sódio, outros compostos podem ser adicionados com o objetivo de torná-los ativos. Contudo, tal incorporação pode alterar suas características físicas, como propriedades mecânicas, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água, entre outras. Assim, torna-se importante a avaliação de todas as características do novo filme formado para designar de forma correta suas possíveis aplicações.

3.3 FILMES BIODEGRADÁVEIS COM PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES

A utilização de embalagens pode configurar uma melhora significativa na conservação dos alimentos, com aumento da sua disponibilidade ao consumidor devido ao aumento na vida

útil do produto embalado. Tendo em vista a crescente procura da população por alimentos mais saudáveis, seguros e com redução de conservantes se faz necessário a melhoria das embalagens tradicionais (SOARES et al., 2015). Para isso, as embalagens ativas são aquelas que além de proteger o alimento das condições externas, interagem com o produto visando aumentar sua vida de prateleira, segurança e qualidade (VERMEIREN; DEVLIEGHERE; DEBEVERE, 2002).

Os filmes biodegradáveis com propriedades antioxidantes podem contribuir para a conservação alimentos, principalmente aqueles suscetíveis ao processo de oxidação. As reações envolvidas na oxidação representam um dos principais mecanismos de deterioração e diminuição na vida de prateleira dos produtos. Essa oxidação indesejável é responsável por alterações no sabor, devido a rancificação, perda da qualidade nutricional, além da geração de compostos tóxicos. Tal processo oxidativo pode ser reduzido pelo uso e presença de compostos antioxidantes, uma vez que essas substâncias agem impedindo o início ou propagação das reações de oxidação (POKORNY, 2007).

Em relação ao mecanismo de ação, os compostos antioxidantes podem ser classificados como primários, sinergistas, removedores de oxigênio, biológicos, agentes quelantes e mistos. Os compostos antioxidantes primários atrasam ou inibem a etapa de iniciação ou de propagação da auto-oxidação, promovendo a remoção ou inativação dos radicais livres formados durante o processo. Essas substâncias doam átomos de hidrogênio às moléculas oxidáveis (REISCHE; LILLARD, 2002).

Por sua vez, os antioxidantes sinergistas são substâncias que atuam potencializando ação de um composto antioxidante primário, quando usados em conjunto. Os removedores de oxigênio são compostos que sequestram o oxigênio presente no ambiente através de reações químicas tornando-os indisponíveis para a reação de auto-oxidação. Os antioxidantes biológicos são uma classe que inclui enzimas capazes de remover o oxigênio inibindo, assim, a reação. Os agentes quelantes atuam na complexação de íons metálicos, como ferro e cobre que são altamente reativos e catalisam a reação de oxidação lipídica. Há também aqueles antioxidantes que possuem um ou mais mecanismo de ação, denominados mistos.

Estudos e pesquisas sobre embalagens ativas antioxidantes estão disponíveis na literatura, os quais relatam a incorporação de compostos sintéticos como butil hidroxi- tolueno (BHT), butil hidroxianisol (BHA) e terc-butil-hidroquinona (TBHQ) (HAN et al., 1987; JAMSHIDIAN; TEHRANY; DESOBRY, 2012). Porém, devido à procura do consumidor por alimentos mais saudáveis e naturais tem-se estudado a incorporação de substâncias antioxidantes naturais. Entre essas substâncias pode-se citar ácido ascórbico, compostos

fenólicos, tocoferóis, óleos essenciais, extrato de vegetais, entre outros (CARVALHO et al., 2013; TONGNUANCHAN; BENJAKUL; PRODPRAN, 2012; SOUZA et al., 2015).

Diante disso, a incorporação de extratos naturais em embalagens ativas tem-se mostrado uma opção interessante uma vez que podem conter compostos antioxidantes em sua matriz. Estudos têm demonstrado que essas substâncias podem atuar com melhor atividade em conjunto, de forma sinérgica, ao invés do composto isolado.

Norajit, Kim e Ryu (2010) realizaram um estudo com filmes biodegradáveis de alginato de sódio adicionado de extrato de ginseng branco e vermelho em concentração de 0,5g/mL de solução filmogênica. A adição de extrato de ginseng branco apresentou uma tensão de ruptura de cerca de um terço do valor do filme controle, assim como um aumento de 10% na solubilidade do filme em água a 25°C. A incorporação desse aditivo não influenciou na propriedade de barreira ao vapor d'água. Por outro lado, o extrato permitiu fornecer ao filme alta atividade antioxidante, medida pela capacidade de inativação do radical DPPH, o filme com extrato de ginseng vermelho apresentou uma redução de 33,60% do radical.

Diversos extratos obtidos de fontes naturais têm sido adicionados em filmes biodegradáveis para a produção de embalagens ativas, como a adição de extrato de erva-mate em filme a base de amido (JARAMILLO et. al, 2015; MACHADO et al., 2012), filme de amido de mandioca adicionado de nanocápsulas de bixina (PAGNO et al., 2016) e filme de alginato de sódio complexado com íons de cálcio com extrato de urucum (FARIAS, 2019). Porém na literatura consultada não foram encontrados estudos referente a adição de extrato de erva-mate em filmes a base de alginato de sódio. Uma vez que, conforme já relatado, as propriedades dos filmes podem ser alteradas pela adição de outros compostos, torna-se fundamental avaliar as características dos novos filmes produzidos.

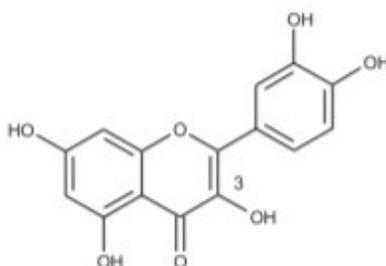
3.4 ERVA-MATE

A *Ilex paraguariensis* Saint Hílaire, também conhecida como erva-mate, ou mate, é uma espécie nativa da América do Sul e tem sua área de ocorrência natural na Argentina, Brasil, Paraguai e Uruguai, sendo que suas folhas processadas são consumidas como infusões pela população local. O Brasil está entre os principais países produtores de erva-mate do mundo, com produção de 546.618 toneladas em 2018, sendo o Rio Grande do Sul o estado com maior produção (232.971 toneladas) (IBGE, 2018).

O mate pode ser consumido como infusões quentes (chimarrão) ou frias (tererê). As folhas e ramos da erva-mate apresentam uma composição química abrangente e complexa,

incluindo sais minerais, vitaminas, aminoácidos, saponinas triterpênicas, alcaloides (metilxantinas como cafeína, teobromina e teofilina), açúcares e compostos fenólicos como flavonoides (quercetina e rutina), ácido clorogênico e taninos (NEWALL et al., 1996; BRAVO; GOYA; LECUMBERRI, 2007; SILVA et al., 2008). Dentre estes, os compostos fenólicos apresentam-se em abundância e são responsáveis pela capacidade antioxidante da planta, uma vez que apresentam um agrupamento carboxílico e um ou mais agrupamentos de hidroxilas (Figura 4).

Figura 4 – Estrutura molecular da quercetina



Fonte: SCOTTI et al. (2007)

A capacidade antioxidante da erva-mate tem sido estudada por diversos autores, que relatam seus benefícios devido ao alto conteúdo de compostos fenólicos presente na matriz química do vegetal, os quais podem ser extraídos por soluções aquosas (REGES; EURÍPEDES, 2001; MORAIS et al., 2009; BIXBY et al., 2005). Dentre os polifenóis encontrados na erva-mate, os que estão presentes em maior quantidade são ácidos clorogênicos; ácido caféico; ácido 3,4-dicafeoilquínico; ácido 3,5-dicafeoilquínico e ácido 4,5-dicafeoilquínico (DARTORA, 2010).

Em um estudo, Bixby et al. (2005) compararam o potencial antioxidante de infusão de chá verde, chá preto e chá de marcela com infusão de erva-mate. O conteúdo de polifenóis encontrado na infusão de erva-mate foi aproximadamente três vezes superior ao encontrado em chá verde e seis vezes o encontrado em chá preto, assim como superior ao chá de marcela. A infusão de erva-mate também apresentou a maior atividade antioxidante, medida em capacidade de inativação do radical DPPH, se comparado aos outros chás avaliados no estudo.

Um dos flavonoides com maior concentração encontrados na erva-mate é a quercetina e, segundo Batlouni (1997), esse componente exerce influência na capacidade antioxidante da planta, uma vez que atua como antioxidante primário removendo radicais livres como íon

superóxido, oxigênio singlete, além de impedir a oxidação do LDL.

Segundo estudo realizado por Filip et al. (2000) o ácido caféico e seus derivados possuem influência na atividade antioxidante de extratos aquosos da planta *Ilex paraguariensis*, além da presença de rutina, quercetina e kaempferol. Estes compostos podem atuar tanto como antioxidantes primários como agentes quelantes de metais, reduzindo a oxidação lipídica.

3.5 FILMES BIODEGRADÁVEIS COM EXTRATO DE ERVA-MATE

Não há muitos estudos na literatura relatando o uso de extrato de erva-mate em filmes biodegradáveis ativos antioxidantes. Todavia, segundo Bravo, Goya e Lecumberri (2007) a produção de filmes adicionados de extrato de erva-mate tem mostrado resultados promissores.

Jaramillo et al. (2015) realizaram a incorporação de extrato erva-mate (3% p/v) em filmes de amido. O extrato foi adicionado em concentrações de 0, 5 e 20% na solução filmogênica. A adição de extrato resultou em filmes com uma menor permeabilidade ao vapor d'água, 7,3 e 4,5 $\times 10^{-10}$ g/s.m.Pa, para os filmes com 5 e 20% de extrato respectivamente, quando comparado ao filme controle 8,8 $\times 10^{-10}$ g/s.m.Pa. A diminuição deste parâmetro é importante uma vez que valores inferiores podem controlar melhor a transferência de vapor de água do ambiente ao alimento. Em relação as características mecânicas a tensão máxima nos filmes ativos tiveram um decréscimo de 50% em relação ao valor do filme controle. Enquanto o valor da elongação foi 60% maior que o controle no caso do filme com adição de 5%, 80% no caso do filme com 20% de extrato de erva-mate. Segundo os autores a presença de moléculas de baixo peso molecular presentes no extrato foram inseridas entre as cadeias de amido aumentando a flexibilidade do filme, típico comportamento de aditivos plastificantes.

Por outro lado, Machado et al. (2012) realizaram um estudo no qual foi desenvolvido filme de amido de mandioca com adição de extrato de erva-mate. Neste trabalho a solução filmogênica foi previamente preparada através da percolação água com 20% (p/v) de erva-mate. A adição de erva-mate não apresentou influência significativa em relação à permeabilidade ao vapor d'água e às propriedades mecânicas como elongação, tensão de máxima e módulo de Young. Por fim foi avaliado a oxidação lipídica de azeite de dendê embalado no filme ativo e controle, após 20 dias de análise observou-se um valor de 7,72 mEq/100g para o azeite embalado com filme de amido com adição de extrato de erva-mate, valor significativamente mais baixo se comparado ao filme controle (14,01 mEq/100g), demonstrando que a incorporação de extrato de erva-mate atua como potencial antioxidante.

Reis (2011) desenvolveu filmes biodegradáveis de fécula de mandioca incorporado com

polpa de manga e extrato de erva-mate e avaliou suas propriedades antioxidantes na conservação de azeite de dendê. Após 45 dias a formulação contendo 15% de erva-mate na solução filmogênica apresentou um índice de peróxidos de 105,47 mEq/kg valor mais baixo se comparado com o filme controle (sem aditivo) 160mEq/kg. Porém, os filmes com adição de aditivos apresentaram diminuição na resistência à tração (2,67MPa) e menor porcentagem de alongação (55,15%) se comparado ao o filme controle (sem aditivo), que apresentou resistência a tração de 5,38MPa e alongação de 70,28%.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 MATERIAL

A erva-mate moída grossa (Madrugada Alimentos LTDA.) para a elaboração do extrato aquoso foi adquirida no mercado local da cidade de Porto Alegre (RS). O alginato de sódio (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) foi utilizado como base para o desenvolvimento dos filmes biodegradáveis. O cloreto de cálcio foi utilizado como agente reticulante e o glicerol (Êxodo científica) como agente plastificante da solução filmogênica.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Extrato de erva-mate

O extrato aquoso de erva-mate foi elaborado segundo método proposto por Murakami et al. (2011) com modificações, visando uma maior obtenção de compostos fenólicos. Para tanto, o extrato foi obtido a partir de uma solução de erva-mate moída grossa e água destilada na proporção de 10:100 (p/v). A solução foi aquecida a 100°C por 3 minutos, sob agitação constante. Em seguida, o extrato obtido foi filtrado e armazenado a 4°C em frascos de âmbar até sua utilização para o preparo da solução filmogênica.

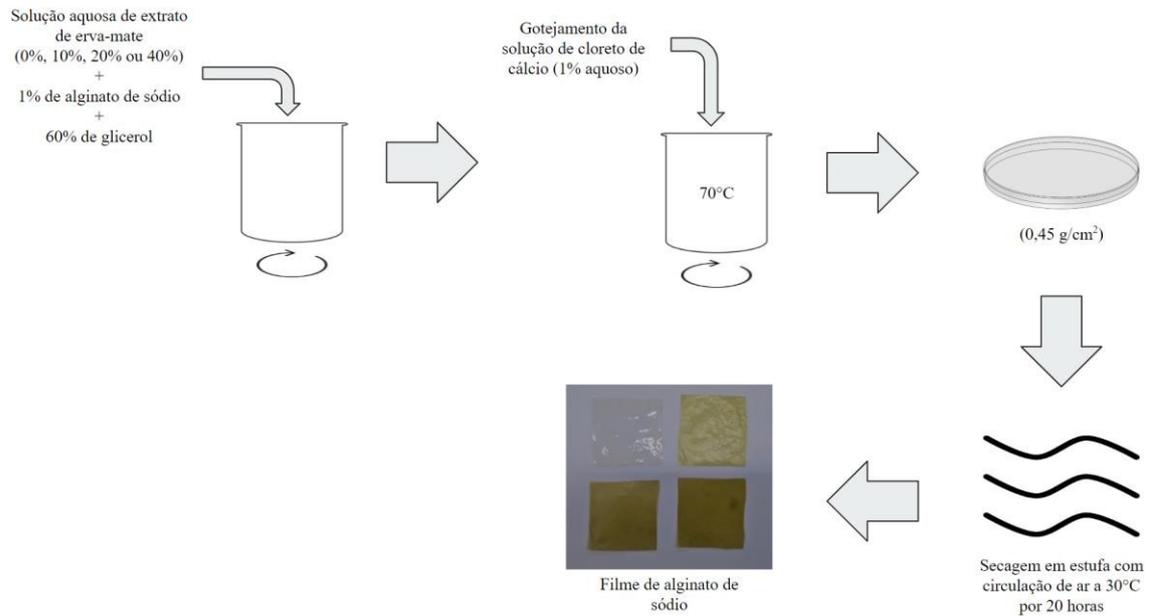
4.2.2 Elaboração dos filmes

Inicialmente foi preparada uma solução aquosa contendo extrato de erva-mate nas concentrações 0, 10, 20, 40%. A solução filmogênica foi formada pela dispersão de alginato de sódio (1% p/p) e glicerol (60% g glicerol/g alginato), solubilizada sob agitação mecânica por 30 minutos a 25°C, com velocidade de 800rpm. Após agitação a solução filmogênica foi aquecida a 70°C para realizar a complexação com o íon cálcio, pelo gotejamento (1 mL/min) de 5 mL de uma solução de cloreto de cálcio (1% aquoso). Por fim, a solução permaneceu sob agitação por mais 30 minutos à temperatura ambiente, para desaeração de microbolhas incorporadas na dispersão.

A solução filmogênica foi espalhada em placas de Petri de poliestireno (0,45 g/cm²) e secas em estufa com circulação de ar (DeLeo B5AFD) a 30°C por 20 horas. Após a secagem, os filmes foram armazenados por 24 horas em câmaras com umidade relativa controlada com

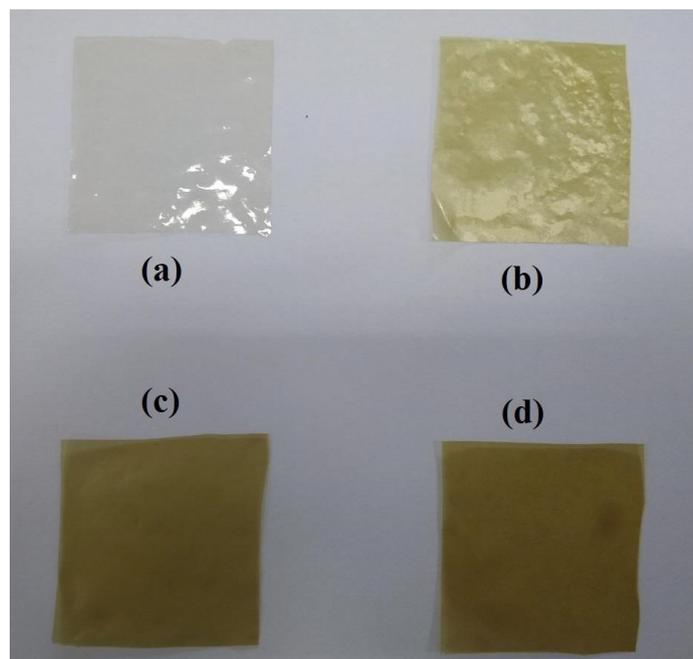
brometo de sódio (58%) a temperatura ambiente (25°C) (Figura 5).

Figura 5 – Fluxograma de produção de filmes de alginato de sódio complexado com cálcio adicionado de extrato de erva-mate em diferentes concentrações



Fonte: O Autor

Figura 6 – Filme de alginato de sódio complexado com cálcio adicionado de extrato de erva-mate 0% (a), 10% (b), 20%(c) e 40% (d).



Fonte: O Autor

4.2.3 Espessura

A espessura dos filmes foi determinada com o uso de um micrômetro digital (Modelo IP40, Digimess, Brasil) com escala de 0-25 mm e precisão de 0,001 mm. Foram realizadas cinco medições de forma aleatória em cada amostra, sendo o valor final a média aritmética das cinco medidas.

4.2.4 Teor de umidade

Amostras de filmes biodegradáveis foram cortadas em discos de 2 cm de diâmetro e secas a 105°C durante 24 h em estufa de laboratório (Modelo B5 AFD, Mark DeLeo). O teor de umidade foi determinado por gravimetria.

4.2.5 Solubilidade

A solubilidade em água foi determinada seguindo metodologia descrita por Colla, Sobral e Menegalli (2006). Previamente, as amostras dos filmes foram cortadas em discos de 2 cm de diâmetro, secas em estufa de ar seco (105°C) por 24 horas e pesadas (m_1). Depois imersas em água destilada (30 mL) e mantidas sob agitação a 25°C por 24 horas usando um agitador mecânico (modelo NT145; Novatecnica, Brasil). Após a solubilização, as amostras foram filtradas, secas a 105°C por 24 h e pesadas (m_2). A solubilidade foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100 \quad (1)$$

Figura 7 – Análise de solubilidade dos filmes biodegradáveis em água.



Fonte: O Autor

4.2.6 Permeabilidade ao vapor d'água

A permeabilidade dos filmes ao vapor de água foi avaliada através do método padrão (ASTM, 1996) e como descrito por Vargas (2018). Os filmes foram postos em dessecadores com umidade relativa de 58% a temperatura ambiente (25°C) por 48 horas antes da medição. As amostras foram colocadas na parte superior das cápsulas de permeação (63 mm de diâmetro interno) contendo cloreto de cálcio anidro previamente seco em estufa a 105°C. O conjunto foi pesado e colocado em uma cuba com uma solução saturada de cloreto de sódio (75% UR), sob temperatura de 25°C por um período de 24 horas. Após decorrido o tempo de armazenamento o sistema foi pesado e calculado a permeabilidade ao vapor de água segundo a seguinte Equação 2:

$$PVA(\%) = \frac{W \cdot L}{A \cdot p_s \cdot (a_{w1} - a_{w2})} \quad (2)$$

Onde: W: é a taxa de ganho de massa do conjunto (g.h⁻¹); L é a espessura do filme (mm); A é a área da superfície do filme exposto (m²); P é a pressão de saturação do vapor de água (Pa); a_{w1} é a atividade de água externa da célula; a_{w2} é a atividade de água interna da célula.

4.2.7 Cor

Os parâmetros de cor dos filmes biodegradáveis foram determinados empregando o

sistema CIELab com o auxílio de um colorímetro Minolta (modelo CR-300, MinoltaCo. Ltd, Japão). Esse sistema representa as cores através dos parâmetros a^* , que significa cor na região vermelha ($+a^*$) ao verde ($-a^*$); b^* , cor amarela ($+b^*$) ao azul ($-b^*$); L^* , que indica luminosidade, e varia de 0 (preto) a 100 (branco).

4.2.8 Transmitância e opacidade

A transmitância dos filmes biodegradáveis foi realizada, segundo Shiku et al. (2004), nos comprimentos de onda de 200 a 800nm, que compreende um espectro de região ultravioleta à luz visível, respectivamente. Foi utilizado um espectrofotômetro modelo UV- 1800 (Shimadzu, Japão). A opacidade foi calculada segundo a Equação 3 (HAN; FLOROS, 1997):

$$\text{Opacidade (A/mm)} = \frac{-\log T_{600}}{L} \quad (3)$$

Onde: T_{600} é a transmitância fracional a 600nm; L é a espessura do filme (mm).

4.2.9 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas de acordo com os valores de Resistência a Tração (TS), Elongação (%E) e Módulo de Young (MY). As amostras foram cortadas em 10 tiras de 110 mm de comprimento x 25 mm de largura. Para cada amostra foi feita a medição de espessura, em três pontos, para o cálculo dos parâmetros avaliados. A análise foi realizada com um texturômetro modelo TA.XT (Stable Micro Systems, Surrey, Reino Unido), operando segundo padrão (ASTM, 2012) (25°C, separação inicial das garras = 200 mm e velocidade do probe = 2 mm/s).

Figura 8 – Análise de propriedades mecânicas, texturômetro modelo TA.XT

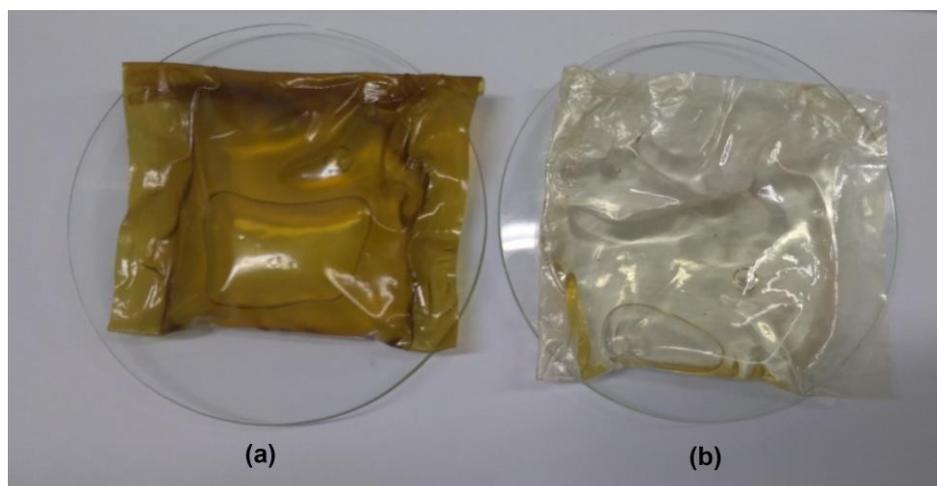


Fonte: O Autor

4.2.10 Estabilidade oxidativa do óleo de girassol

A avaliação da atividade antioxidante dos filmes foi medida através da sua respectiva eficiência em retardar a oxidação de óleo de girassol, segundo metodologia proposta por Assis et al. (2018). Os filmes foram moldados na forma de um envelope e adicionado 8mL de óleo de girassol (Liza), sem aditivos. As amostras foram acondicionadas em placas de Petri em câmara a 30°C, sob exposição de luz com intensidade entre 900 e 1000 Lux e umidade relativa de 60%. Para controle foi armazenado o óleo de girassol em potes de plástico e em placas de Petri abertas sob mesmas condições. O experimento foi realizado ao longo de 21 dias, nesse período foi avaliado o índice de peróxidos (IUPAC, 1987) (nos dias 0, 3, 6, 9, 12, 15 e 21) e teor de dienos e trienos conjugados (SOCIETY; FIRESTONE, 1994) (nos dias 0 e 21).

Figura 9 – Filme de alginato de sódio complexado com cálcio adicionado de extrato de erva-mate 20% (a) e filme controle (b)



Fonte: O Autor

Figura 10 – Câmara contendo filmes biodegradáveis e controles aberto e fechado contendo óleo de girassol



Fonte: O Autor

A análise de índice de peróxidos foi expressa em miliequivalentes de peróxidos por 1000g, que oxidam o iodeto de potássio nas condições do teste (mEq.kg^{-1}). Os índices de peróxidos foram obtidos a partir da Equação 4:

$$IP = \frac{(A-B).N.FC.1000}{P} \quad (4)$$

Onde: A = mL gastos na titulação da amostra; B = mL gastos na titulação do branco; N = Normalidade da solução de tiosulfato de sódio; P = Peso da amostra.

Durante o a etapa de oxidação dos ácidos graxos ocorre a formação de hidroperóxidos, resultando em ligações conjugadas, resultando em dienos e trienos conjugados. Para determinação desses compostos 0,25g de amostra foi dissolvido em 25 ml solvente (isooctano). Após, foram quantificados por espectrofotometria nos comprimentos de ondas 232 nm (dienes conjugados) e 268 nm (trienes conjugado). Equação 5.

$$K = \frac{E}{c.s} \quad (5)$$

Onde: K é a extinção específica no comprimento de onda; E é a absorbância medida no comprimento de onda; c é a concentração da solução (g/100 mL); s é o caminho óptico da cubeta (cm).

4.2.11 Análise estatística

Os dados foram avaliados por análise de variância (ANOVA) e Teste de Tuckey com 5% de significância utilizando software Estatística 12.0 (Statsoft, Inc. São Paulo, Brasil). Todas análises foram realizadas em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES BIODEGRADÁVEIS

5.1.1 Teor de umidade

O teor de umidade dos filmes é apresentado na Tabela 1 variou de 21,72% a 31,04%, sendo que os filmes com adição de extrato nas concentrações de 20 e 40% apresentaram uma diminuição significativa neste valor em relação ao filme controle, porém não houve diferença estatística para o filme com adição de 10% de extrato. Tal resultado indicou que maiores conteúdos de sólidos solúveis totais presentes no extrato de erva-mate reduziram o teor de umidade dos filmes, uma vez que a solução filmogênica foi espalhada em placas de Petri de poliestireno na quantidade de 0,45 g/cm².

Ao avaliar a influência da adição de extrato de ginseng em filme de alginato de sódio, Norajit, Kim e Ryu (2010) verificaram que a adição do extrato reduziu cerca de 16% o teor de umidade em relação ao filme controle. No presente estudo, a redução do teor de umidade foi de 14% e de 30% para os filmes adicionados de 20% e 40% de extrato de erva-mate, respectivamente.

Tabela 1 – Teor de umidade, permeabilidade ao vapor d'água (PVA) e solubilidade dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Amostra	Umidade (%)	PVA (g.mm.h ⁻¹ .m ⁻² .kPa ⁻¹)	Solubilidade (%)
Filme 0%	31,04±1,79 ^a	0,20±0,00 ^a	64,86±2,41 ^a
Filme 10%	30,54±0,27 ^{ab}	0,19±0,00 ^a	62,98±4,27 ^a
Filme 20%	26,65±1,32 ^b	0,16±0,02 ^b	57,31±3,58 ^{ab}
Filme 40%	21,72±1,45 ^c	0,13±0,01 ^b	48,60±0,24 ^b

5.1.2 Solubilidade

O efeito da concentração de extrato na solubilidade dos filmes é apresentado na Tabela 1. Observou-se uma diminuição na solubilidade dos filmes devido a adição do extrato de erva-

mate. Apenas o filme com 40% apresentou diferença significativa em relação aos demais, com 48,60% de solubilidade. Do mesmo modo como ocorreu para o teor de umidade, houve um decréscimo deste parâmetro em função da adição de extrato. Assim, o aumento no teor de sólidos solúveis totais nos filmes implica tanto na redução de solubilidade quanto no teor de umidade. Além disso, a incorporação dos compostos fenólicos à solução filmogênica, pode proporcionar uma maior complexação da matriz polimérica tornando o filme menos solúvel em água.

Jaramillo et al. (2015) avaliaram a adição de extrato de erva-mate em filme amido de mandioca e verificaram uma diminuição na solubilidade com a adição de extrato nas concentrações de 5% e 20%, segundo os autores, devido à miscibilidade dos compostos fenólicos com amilose que limita a interação, via pontes de hidrogênio, da água com o amido.

A solubilidade dos filmes em água é um fator importante que influencia na biodegradabilidade da embalagem. Embora quando relacionado ao emprego da embalagem normalmente é desejável a insolubilidade dos filmes a fim de manter as características do alimento. Por outro lado, uma alta solubilidade é vantajosa quando utilizada em revestimento para alimentos desidratados que posteriormente serão hidratados, como embalagens para chás solúveis e sopas instantâneas (PEREZ-GAGO; KROCHTA, 2001).

5.1.3 Permeabilidade ao vapor d'água

Em relação aos resultados referentes a permeabilidade ao vapor d'água (PVA), as formulações de 20% e 40% de extrato de erva-mate apresentaram os melhores resultados, sendo significativamente diferentes do filme controle e da formulação com 10% de extrato (Tabela 1). Houve uma redução de 20% na PVA para o filme com 20% de extrato e de 35% para o filme contendo 40% de extrato.

Os resultados indicam que a adição de extrato possivelmente permitiu a formação de uma estrutura filmogênica mais compacta reduzindo os interstícios presentes no filme. Além disso, o extrato de erva-mate pode atuar como plastificante, auxiliando na redução de microfissuras que podem aparecer no filme (JARAMILLO et. al, 2015).

Paula et al. (2015) desenvolveram em seu trabalho filmes de alginato de sódio não complexados e esses apresentaram valor de permeabilidade ao vapor de água 5 vezes maior que o relatado pelo presente trabalho. Possivelmente a diferença neste resultado deve-se ao efeito que o íon cálcio proporciona na estrutura do filme tornando-a mais compacta e mais resistente

à permeabilidade ao vapor de água.

Reis (2011) avaliou a incorporação de extrato de erva-mate e polpa de manga em filme de fécula de mandioca e encontrou uma redução no valor de PVA de 20,23%, em comparação ao filme controle, para a formulação contendo 15% de extrato de erva-mate e 0% de polpa de manga se comparado ao filme controle.

Farias (2019) desenvolveu filme de alginato de sódio complexado com íon cálcio adicionado de sais de norbixina a fim de avaliar sua atividade antioxidante. A utilização do aditivo reduziu significativamente a propriedade de barreira ao vapor d'água, sendo que a melhor formulação, contendo 0,01% de sais de norbixina, apresentou uma PVA de $0,212 \text{ g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{kPa}^{-1}$, valor superior ao encontrado no presente estudo.

O parâmetro de permeabilidade em filmes biodegradáveis é influenciado por parâmetros como cristalinidade, densidade, estrutura química, morfologia e orientação polimérica. Assim como o tipo de solvente, aditivo (plastificante) e taxa de secagem também interferem na característica de permeabilidade ao vapor d'água (MCHUGH; KROCHAT, 1994).

5.1.4 Cor

A adição de compostos que se ligam a estruturalmente a matriz filmogênica podem alterar a cor do filme. Com a adição de maiores concentrações de extrato de erva-mate observou-se uma diminuição significativa e diretamente proporcional em parâmetro L^* , referente a luminosidade do filme. O parâmetro a^* apresentou um maior valor em relação a coloração verde para a formulação de 20% de extrato, provavelmente devido ao aumento do teor de clorofila (pigmento de cor verde presente na erva-mate). Contudo o filme com 40% apresentou uma diminuição nesse parâmetro, possivelmente a maior concentração de clorofila no extrato de erva-mate pode ter acelerado as reações de degradação do pigmento, refletindo assim na redução do parâmetro a (Tabela 2).

Para o parâmetro b^* foi verificado um aumento de acordo com a adição de extrato, representando uma maior coloração amarela. O extrato apresenta esta coloração devido a reação de feofitinização e oxidação da clorofila durante o processamento da erva-mate, que resulta em compostos com características espectrais mais amarelada. Na reação de feofitinização, o magnésio presente na molécula de clorofila é substituído por um hidrogênio, alterando a cor de verde vívido (clorofila) para uma coloração mais amarelada, verde oliva devido a formação de feofitina (CABRAL-MALHEIROS et al., 2010).

Tabela 2 – Parâmetros de cor L*, a* e b* dos filmes dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Amostra	PARÂMETRO DE COR		
	L*	a*	b*
Filme 0%	92,40±0,16 ^a	-0,54±0,05 ^a	8,38±0,13 ^a
Filme 10%	83,98±0,76 ^b	-3,04±0,07 ^c	27,11±0,09 ^b
Filme 20%	81,08±0,18 ^c	-3,31±0,05 ^d	37,33±0,11 ^c
Filme 40%	73,46±0,61 ^d	-1,69±0,13 ^b	49,50±0,21 ^d

5.1.5 Transmitância e opacidade

A Tabela 3 apresenta os valores de Transmitância de 200 a 800nm e Opacidade. As formulações contendo extrato de erva-mate apresentaram ser boas barreiras para luz ultravioleta (UV), que compreende a faixa até 350nm. A transmitância para esses comprimentos de onda permaneceu menor que 1% para os filmes com adição de extrato, em todas as concentração utilizadas, indicando que os filmes elaborados podem retardar a oxidação lipídica em alimentos induzida pela luz UV.

Tabela 3 – Transmitância (%) em diferentes comprimentos de onda (nm) dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Amostra	200	280	300	350	400	500	600	700	800	Opacidade
Filme 0%	0,01	38,13	48,71	65,88	76,90	85,88	88,62	89,87	90,78	0,82±0,03 ^a
Filme 10%	0,03	0,02	0,01	0,01	2,60	31,89	43,68	50,60	55,81	4,65±0,15 ^b
Filme 20%	0,07	0,09	0,09	0,11	0,62	26,91	43,67	52,92	59,14	4,41±0,21 ^b
Filme 40%	0,16	0,12	0,10	0,12	0,16	6,96	20,46	32,20	41,77	7,47±0,19 ^c

No comprimento de onda de 400 até 700nm, que compreende a faixa de luz visível, o filme contendo 40% de extrato apresentou menores valores de transmitância, em comparação

com os filmes de 10 e 20% de extrato. Para o comprimento de onda de 600 nm o filme controle apresentou 88,62% de transmitância, enquanto que para os filmes de 10 e 20%, os valores foram de 43,68% e 43,67%, respectivamente. O filme com maior quantidade de extrato, 40%, obteve o menor valor de transmitância (20,46%).

A diminuição na transmissão de luz está relacionada a adição dos compostos polifenólicos e de clorofila presentes no extrato de erva-mate. O resultado está concordante em relação ao aumento nos parâmetros de cor devido a adição de extrato. Por sua vez, a opacidade é a medida que estabelece a transparência do filme em comprimento de onda de luz visível (600nm), sendo o valor mais alto aquele que apresenta menor transparência (Tabela 3).

As embalagens utilizadas para alimentos devem apresentar boas propriedades de barreira a luz, principalmente devido ao fato de que a luz estimula as reações de oxidação no alimento. Para a produção de filmes ativos antioxidantes esta é uma característica importante. Neste trabalho evidenciou-se que a adição de extrato de erva-mate contribuiu para a redução na transmissão de luz através do filme, sendo que a formulação com 40% de extrato obteve o melhor resultado referente a barreira à luz.

5.1.6 Espessura e propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas e a espessura dos filmes com adição de 0, 10, 20, 40% de extrato de erva-mate são apresentadas na Tabela 4. O parâmetro de espessura variou de 0,0637 a 0,0923 mm e foi observado uma relação positiva com relação adição de extrato nos filmes. O aumento da espessura deve-se a composição química da solução filmogênica devido a presença do extrato de erva-mate e a interação com a cadeia polimérica.

Em relação às propriedades mecânicas o filme com adição de 20% de extrato apresentou os melhores valores para todos os parâmetros analisados. Esta formulação apresentou um acréscimo de cerca de 50% do valor de Tensão Máxima (TM) em relação ao filme com 40% de extrato, e cerca de 80% em relação às formulações de 0 e 10%. A diminuição da TM no filme de 40% de extrato deve-se ao fato de possíveis irregularidades, poros e fissuras em razão das modificações ocorridas na estrutura polimérica presentes no filme com elevada quantidade de extrato. Ainda, a adição de extrato de erva-mate nas formulações apresentou melhores valores na elongação, visto que as formulações de 20 e 40% apresentaram os maiores valores, contudo sem diferença significativa entre si. O extrato de erva-mate pode ter atuado como um aditivo plastificante, uma vez que as moléculas de baixo peso molecular são inseridas entre as cadeias de alginato aumentando a flexibilidade do filme.

Rhim (2004) avaliou a influência da complexação com diferentes concentrações de solução CaCl_2 em filmes de alginato de sódio. Os filmes que foram adicionados de glicerina como plastificante, apresentaram alongação de aproximadamente 10%, valor consideravelmente menor que o apresentados no presente estudo.

Galus e Lenart (2013) estudaram a formação de filmes de alginato de sódio e pectina. O filme somente de alginato de sódio apresentou valor de TM três vezes superior ao presente estudo e uma alongação de 8%. Possivelmente, tais valores foram encontrados devido a elevada concentração da solução de cloreto de cálcio utilizada durante o processo de complexação que proporcionou uma estrutura filmogênica mais estruturada com ligações covalentes mais fortes.

Tabela 4 – Espessura e Propriedades Mecânicas de alongação, força de ruptura e módulo de Young dos filmes de alginato de sódio complexados com cloreto de cálcio e incorporados com diferentes concentrações de extrato de erva-mate.

Amostra	Espessura (mm)	Propriedades Mecânicas		
		Tensão Máxima (MPa)	Elongação (%)	M.Y. (MPa)
Filme 0%	0,0637±0,0050 ^a	8,21±1,86 ^a	24,18±6,75 ^a	27,93±2,57 ^a
Filme 10%	0,0773±0,0034 ^b	8,39±1,19 ^a	36,24±5,62 ^a	23,85±6,22 ^{ab}
Filme 20%	0,0817±0,0012 ^{bc}	15,76±1,47 ^b	53,61±3,23 ^b	26,60±1,39 ^a
Filme 40%	0,0923±0,0069 ^c	10,01±1,15 ^a	49,48±6,99 ^b	18,67±1,62 ^b

5.2 ESTABILIDADE OXIDATIVA DO ÓLEO DE GIRASSOL

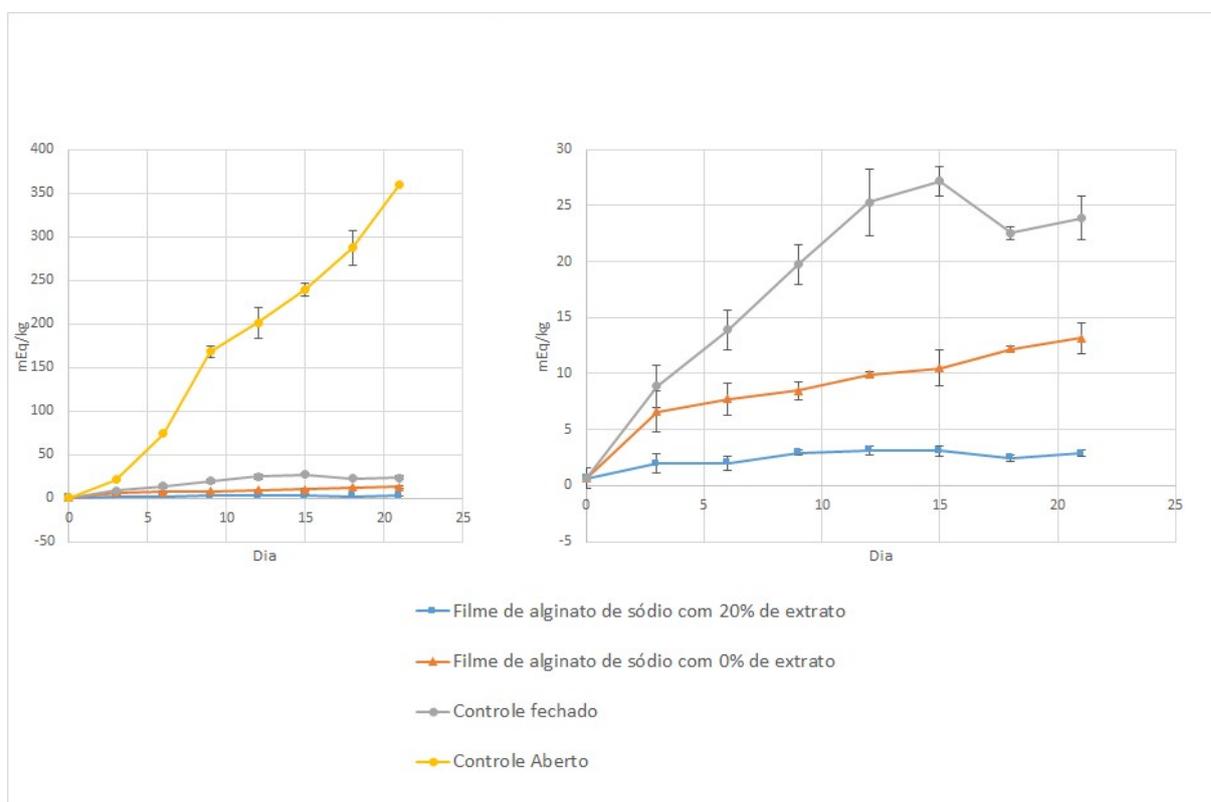
5.2.1 Determinação do índice de peróxidos

A atividade antioxidante do filme com melhores parâmetros de relacionados à caracterização previamente realizada no presente trabalho foi avaliada através da determinação do índice de peróxidos e do conteúdo de dienos e trienos presentes em amostra de óleo de girassol embalado com o filme e armazenado durante o período de 21 dias. Assim, a formulação de 20% de extrato de erva-mate foi escolhida para realização do teste de atividade antioxidante dos filmes biodegradáveis pelo método acelerado de oxidação de óleo de girassol.

O índice de peróxido é um indicador do grau de oxidação do óleo ou gordura sendo sensível no estágio inicial da oxidação, uma vez que sua presença é indício de que a deterioração

do sabor e do odor está para acontecer. Em relação ao filme controle, as embalagens em potes plásticos e placas de Petri aberta, o filme com 20% de adição extrato de erva-mate apresentou os melhores resultados, sendo ao final do experimento (dia 21) a amostra de óleo apresentou 2,89 mEq/kg, cerca de 78% menor que o determinado para o filme controle no mesmo período. Esse resultado indica a eficiência da adição do extrato de erva-mate como aditivo antioxidante, pois tal resultado está não somente associado a capacidade antioxidante dos compostos fenólicos presentes no extrato, mas também devido a capacidade dessas substâncias influenciarem as propriedades ópticas do filme, como transmissão de luz UV e luz visível, assim como a opacidade do filme. O filme ativo foi capaz de manter o teor de índice de peróxidos abaixo do limite estabelecido pelo *Codex Alimentarius* (máximo de 10 mEq/kg para óleo vegetal) mesmo após 21 dias de armazenamento sob condições aceleradas de temperatura e de luz.

Figura 11 – Índice de peróxidos (mEq/kg) do óleo de girassol armazenado a 30°C em diferentes embalagens.



O conteúdo inicial de peróxidos no óleo de girassol foi de 0,63mEq/kg, após o sexto dia o óleo de girassol presente na embalagem plástica fechada apresentou índice de peróxidos de

13,92 mEq/kg, valor superior ao limite estabelecido pelo *Codex Alimentarius*. Após o período de 21 dias esta amostra apresentou um valor de 23,87 mEq/kg. Tais valores foram superiores aos encontrados para o óleo embalado no filme controle de alginato de sódio, possivelmente devido ao potencial antioxidante do próprio hidrocolóide (ROCHA et al, 2007).

Farias (2019) ao avaliar a estabilidade de óleo de girassol em filme de alginato de sódio incorporado com sais de norbixina nas concentrações de 0,01%, 0,03% e 0,05%, verificou que quando submetido às condições oxidativas aceleradas (temperatura de 30°C, com umidade relativa de 70% e incidência de luz de 1000 Lux) o óleo, após 15 dias de armazenamento, apresentou valores entre 34 mEq/kg e 49 mEq/kg, resultado superior ao encontrado no presente estudo.

Machado (2012) avaliou a adição de extrato de erva-mate (20g/100mL de solução filmogênica) como aditivo antioxidante em filme biodegradável de amido de mandioca utilizando o método de oxidação acelerada de azeite de dendê (63% UR, 30°C). Após 20 dias de armazenamento o filme ativo apresentou um índice de peróxidos de cerca de 50% do valor do filme controle (sem adição do extrato de erva-mate), resultado similar ao encontrado no presente estudo, evidenciando o poder antioxidante do extrato de erva-mate e sua aplicação em embalagens biodegradáveis.

5.2.2 Determinação de dienos e trienos conjugados

Para confirmar os resultados obtidos na análise de índice peróxidos foi estudada a formação de dienos, que representam produtos de degradação primária, e trienos conjugados, que são produtos da segunda fase de oxidação. De acordo com as Figuras 9 e 10, observou-se um aumento nos dienos e trienos conjugados durante o período de 21 dias de armazenamento do óleo de girassol. Os índices apresentaram comportamento semelhante ao índice de peróxidos, onde o óleo de girassol embalado no filme 20% apresentou menores valores que os acondicionados em filme controle, controle fechado e controle aberto.

O óleo de girassol presente no filme ativo apresentou o menor valor para o índice de dienos e trienos, $7,41 \pm 1,25$ g/100g e $3,84 \pm 0,65$ g/100g, respectivamente, após o período de 21 dias, indicando uma inibição da propagação da oxidação lipídica. As amostras embaladas pelo filme sem adição de extrato de erva-mate e pelo controle fechado não apresentaram diferença significativa entre si. Enquanto o óleo de girassol armazenado em placa de Petri aberta apresentou o maior nível em relação ao índice de trienos conjugados ($8,86 \pm 1,07$ g/100g),

indicativo da segunda fase de oxidação.

Figura 12 – Índice de dienos conjugados (g/100g) do óleo de girassol armazenado a 30°C em diferentes embalagens.

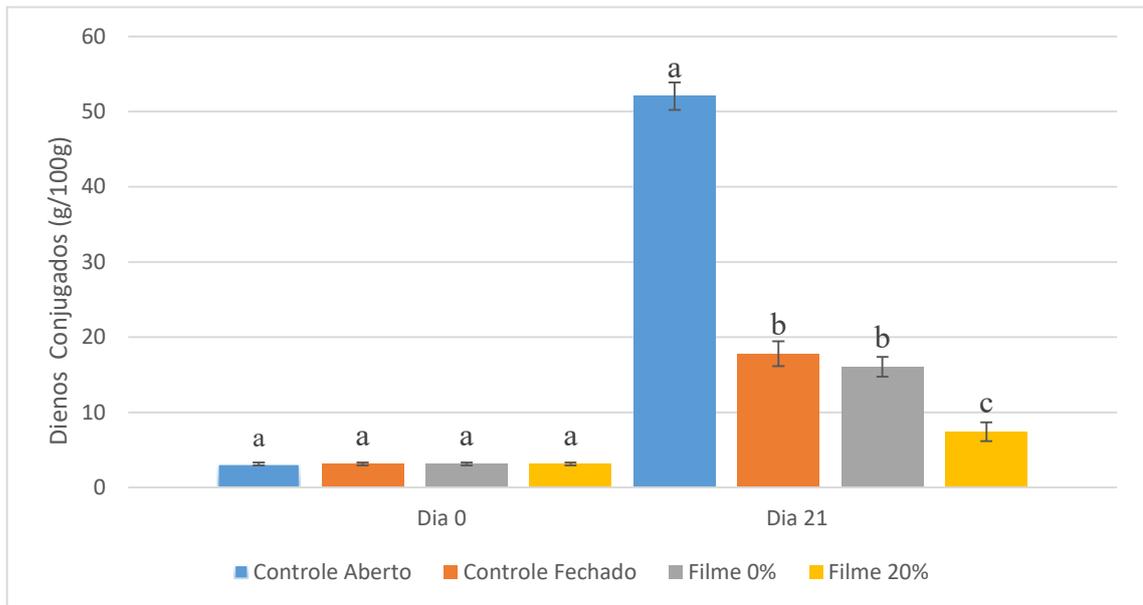
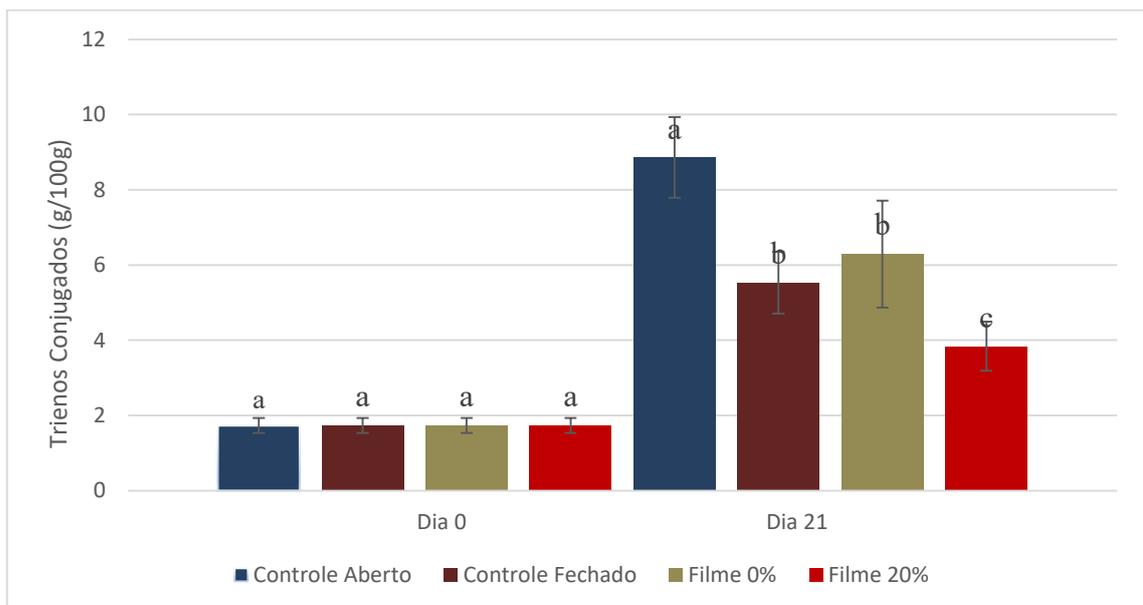


Figura 13 – Índice de trienos conjugados (g/100g) do óleo de girassol armazenado a 30°C em diferentes embalagens.



6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados obtidos no presente trabalho indicaram que a adição de extrato aquoso de erva-mate em filme a base de alginato de sódio diminuiu a permeabilidade ao vapor de água e melhorou as propriedades mecânicas e ópticas em relação ao filme controle. As formulações contendo 20 e 40% de extrato de erva-mate apresentaram as melhores características, porém verificou-se que os filmes produzidos com 40% de extrato apresentaram uma diminuição na tensão máxima de ruptura devido ao fato de apresentar possíveis irregularidades, poros e fissuras na estrutura polimérica resultante do elevado teor de sólidos solúveis presente na solução filmogênica.

O potencial antioxidante do filme ativo foi avaliado pelo método acelerado de oxidação de óleo de girassol. Verificou-se que após o período de 21 dias, a amostra embalada pelo filme ativo permaneceu estável e abaixo do limite referente ao índice de peróxidos determinado pelo *Codex Alimentarius*. Tal resultado possivelmente está relacionado ao potencial antioxidante do extrato aquoso de erva-mate e seu conteúdo de fenólicos, assim como devido ao aumento à barreira à luz visível e luz UV que influenciam na velocidade de reação de oxidação lipídica. Sendo assim, a incorporação de extrato de erva-mate em filme biodegradável à base de alginato de sódio melhorou as propriedades dos filmes, além de proporcionar propriedades funcionais às embalagens, sendo indicado sua aplicação para alimentos gordurosos propensos a oxidação lipídica.

Perspectivas futuras:

Aplicação da embalagem proposta pelo presente estudo em alimentos com alto teor de lipídios.

Realizar a caracterização do extrato de erva-mate obtido nas condições do presente estudo.

REFERÊNCIAS

- ARUN, R. Design and development of aceclofenac alginate beads for sustained release drug delivery. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**. 5. 82-85, 2013.
- ASSIS, R. Q. et al. Synthesis of biodegradable films based on cassava starch containing free and nanoencapsulated β -carotene. **Packaging Technology and Science**, Wiley Online Library, v. 31, n. 3, p. 157–166, 2018.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. In Annual Book of ASTM standards; Designation E96: **Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials**; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1996.
- ASTM. American Society for Testing and Materials. In Annual Book of ASTM standards; Designation D882-12. **Standard Test Method for tensile properties of thin plastic sheeting**; American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 2012.
- BATLOUNI, M. Hipótese oxidativa da aterosclerose e emprego dos antioxidantes na doença arterial coronária. **Arq Bras Cardiol**, v. 68, n. 1, p. 55–63, 1997.
- BELITZ, H.; GROSCH, W. Química de los alimentos. 2 a edición. **Editorial Acribia Zaragoza. España**, 1997.
- BERTAN, L. C. et al. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. [sn], 2003. 157p. Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campina, 2003.
- BIERHALZ, A. C. K.; SILVA, M. A. da; KIECKBUSCH, T. G. Natamycin release from alginate/pectin films for food packaging applications. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, v. 110, n. 1, p. 18–25, 2012.
- BIXBY, M. et al. Ilex paraguariensis extracts are potent inhibitors of nitrosative stress: a comparative study with green tea and wines using a protein nitration model and mammalian

cell cytotoxicity. **Life Sciences**, Elsevier, v. 77, n. 3, p. 345–358, 2005.

BRAVO, L.; GOYA, L.; LECUMBERRI, E. Lc/ms characterization of phenolic constituents of mate (*Ilex paraguariensis*, st. hil.) and its antioxidant activity compared to commonly consumed beverages. **Food Research International**, Elsevier, v. 40, n. 3, p. 393–405, 2007.

CABRAL-MALHEIROS, G. et al. O tempo e o tipo de embalagem sobre a erva-mate tipo chimarrão durante armazenagem em condições ambientais. **Ciência Rural**, v. 40, n. 3, p. 654–660, 2010.

CARVALHO, S. M. d. et al. **Incorporação de nanopartículas lipídicas sólidas contendo alfa-tocoferol em filmes de álcool polivinílico**. 2013. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Florianópolis, 2013

CAZÓN, P. et al. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, v. 68, p. 136–148, 2017.

CHAMBI, H.; GROSSO, C. Edible films produced with gelatin and casein cross-linked with transglutaminase. **Food research international**, Elsevier, v. 39, n. 4, p. 458–466, 2006.

COLLA, E.; SOBRAL, P. J. do A.; MENEGALLI, F. C. Amaranthus cruentus flour edible films: influence of stearic acid addition, plasticizer concentration, and emulsion stirring speed on water vapor permeability and mechanical properties. **Journal of agricultural and Food Chemistry**, ACS Publications, v. 54, n. 18, p. 6645–6653, 2006.

DARTORA, N. **Avaliação dos polissacarídeos e metabolitos secundários das folhas de erva-mate (*Ilex paraguariensis*) em diferentes estados fisiológicos e de processamento**. 2010. 109 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Bioquímicas) – Departamento de Bioquímica e Biologia Molecular, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

DE McHUGH, T. H.; KROCHTA, J.M. Permeability properties of edible films in: Edible Coatings and to Improve Food Quality, Krochta J. M., Baldwin E. A. & Nisperos-Carriedo M.O., Technomic Publishing Company, Ch 9, p. 201-277, 1994.

FARIAS, Y. B. **Filmes biodegradáveis de alginato de sódio incorporados com sais de norbixina**. 2019. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, 2019.

FILHO, J. G. de O. et al. Active food packaging: Alginate films with cottonseed protein hydrolysates. **Food hydrocolloids**, Elsevier, 2019.

FILIP, R. et al. Antioxidant activity of *Ilex paraguariensis* and related species. **Nutrition research**, Elsevier, v. 20, n. 10, p. 1437–1446, 2000.

FUNAMI, T. et al. Rheological properties of sodium alginate in an aqueous system during gelation in relation to supermolecular structures and Ca^{2+} binding. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, v. 23, n. 7, p. 1746–1755, 2009.

GALUS, S.; LENART, A. Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, v. 115, n. 4, p. 459–465, 2013.

GARCIA-CRUZ, C. H.; FOGGETTI, U.; SILVA, A. N. d. Alginato bacteriano: aspectos tecnológicos, características e produção. **Química nova**, Sociedade Brasileira de Química, p. 1800-1806, 2008.

GENNADIOS, A. Edible coating and film based on proteins. ch. 9. **Edible and Coating and Films to Improved Food Quality**, Technomic Publishing Company Inc., p. 201–277, 1994.

GOMEZ, C. G. et al. Influence of the extraction–purification conditions on final properties of alginates obtained from brown algae (*Macrocystis pyrifera*). **International journal of biological macromolecules**, Elsevier, v. 44, n. 4, p. 365–371, 2009.

GRIFFIN, G. J. **Chemistry and technology of biodegradable polymers**. [S.l.]: Blackie Academic and Professional, 1994.

HAN, J. et al. Loss of 2-tertiary-butyl-4-methoxy phenol (bha) from high-density polyethylene

film. **Polymer Engineering & Science**, Wiley Online Library, v. 27, n. 13, p. 934–938, 1987.

HAN, J. H.; FLOROS, J. D. Casting antimicrobial packaging films and measuring their physical properties and antimicrobial activity. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, TECHNOMIC PUBLISHING CO., INC. 851 New Holland Ave., Box 3535, Lancaster, PA, v. 13, n. 4, p. 287–298, 1997.

HOSSEINI, S. F. et al. Preparation and functional properties of fish gelatin–chitosan blend edible films. **Food chemistry**, Elsevier, v. 136, n. 3-4, p. 1490–1495, 2013.

IBGE. **Pesquisa Agrícola Municipal – SIDRA/PAM**. 2018. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/tabela/1613>>. Acessado em: 08 Out. 2019.

IUPAC, C. P. Standard methods for the analysis of oils, fats and derivatives. **International union of pure and applied chemistry**, Blackwell Scientific Publications Oxford, UK, p. 99–102, 1987.

JAMSHIDIAN, M.; TEHRANY, E. A.; DESOBRY, S. Release of synthetic phenolic antioxidants from extruded poly lactic acid (pla) film. **Food Control**, Elsevier, v. 28, n. 2, p. 445–455, 2012.

JARAMILLO, C. M. et al. Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer. **Starch-Stärke**, Wiley Online Library, v. 67, n.9-10, p. 780–789, 2015.

JIA, D.; FANG, Y.; YAO, K. Water vapor barrier and mechanical properties of konjac glucomannan–chitosan–soy protein isolate edible films. **Food and bioproducts processing**, Elsevier, v. 87, n. 1, p. 7–10, 2009.

JORGE, N. Embalagens para alimentos. **São Paulo: Cultura Acadêmica**, 2013.

KING, A. H. Brown seaweed extracts (alginates). **Food hydrocolloids**, CRC Press Boca Raton, FL, v. 2, p. 115–188, 1983.

LANDIM, A. P. M. et al. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Associação Brasileira de Polímeros, v. 26, p. 82–92, 2016.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of plasticizers on mechanical and barrier properties of rice starch film. **Starch-Stärke**, Wiley Online Library, v. 56, n. 8, p. 348–356, 2004.

LIU, S. et al. Scaling law and microstructure of alginate hydrogel. **Carbohydrate polymers**, Elsevier, v. 135, p. 101–109, 2016.

LUZ, M. M. S.; PACKER, J. F. Método para avaliação e pesquisa da atividade antimicrobiana de produtos de origem natural. **Rev Bras Farmacogn**, vol. 17, n. 1, p. 102–107, 2007.

MACHADO, B. A. S. et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Universidade Federal de Santa Maria, v. 42, n. 11, p. 2085–2091, 2012.

MOE, S. Alginates. **Food polysaccharides and their applications**, Marcel Dekker, p. 245–286, 1995.

MORAIS, S. M. D. et al. Ação antioxidante de chás e condimentos de grande consumo no Brasil. **Brazilian Journal of Pharmacognosy**, v. 19, n. 1B, p. 315–320, 2009.

MORILLON, V. et al. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a review. **Critical reviews in food science and nutrition**, Taylor & Francis, v. 42, n. 1, p. 67–89, 2002.

MURAKAMI, A. N. N. et al. Concentration of phenolic compounds in aqueous mate (*Ilex paraguariensis* a. st. hil) extract through nanofiltration. **LWT-Food Science and Technology**, Elsevier, v. 44, n. 10, p. 2211–2216, 2011.

NEWALL, C. A. et al. **Herbal medicines. A guide for health-care professionals**. [S.l.]: The

pharmaceutical press, 1996.

NORAJIT, K.; KIM, K. M.; RYU, G. H. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. **Journal of Food Engineering**, Elsevier, v. 98, n. 3, p. 377–384, 2010.

PAGNO, C. H. et al. Synthesis of biodegradable films with antioxidant properties based on cassava starch containing bixin nanocapsules. **Journal of food science and technology**, Springer, v. 53, n. 8, p. 3197-3205, 2016.

PAULA, G. A. et al. Development and characterization of edible films from mixtures of karrageenan, l-carrageenan, and alginate. **Food Hydrocolloids**, v. 47, p. 140–145, 2015.

PÉREZ-GAGO; KROCHTA, J.M. Denaturation time and temperature affects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. **Journal of Food Science**, Chicago, v.66, n.5, p.705-710, 2001.

PÉREZ-GAGO, M. B.; RHIM, J.W. Edible coating and film materials: Lipid bilayers and lipid emulsions. In: **Innovations in food packaging**. [S.l.]: Elsevier, 2014. p. 325–350.

POKORNY, J. Antioxidants in food preservation. **Handbook of food preservation**, CRC press Boca Raton, FL, v. 2, p. 259–286, 2007.

RAYMENT, P. et al. Investigation of alginate beads for gastro-intestinal functionality, part 1: In vitro characterisation. **Food Hydrocolloids**, Elsevier, v. 23, n. 3, p. 816–822, 2009.

REGES, H.; EURÍPEDES, M. Composição mineral do produto comercial da erva-mate (*ilex paraguariensis* st. hil.). **Ciência Rural**, Universidade Federal de Santa Maria, 2001.

REIS, L.C.B. **Formulação e caracterização de filmes biodegradáveis de fécula de mandioca e incorporados com polpa de manga e extrato de erva-mate, e seu efeito na preservação de alimentos**. 2011. 151f. Dissertação (Mestrado em Ciências de Alimentos) - Faculdade de Farmácia, Universidade Federal da Bahia, 2011.

REISCHE, D.; LILLARD, D. Eitenmiller. r. antioxidants. **Food Lipids: Chemistry, Nutrition and Biotechnology**, 3rd ed.(Akoh, CC, p. 423–448, 2002.

RHIM, J.-W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **LWT-Food science and technology**, Elsevier, v. 37, n. 3, p. 323-330, 2004.

RINAUDO, M. Biomaterials based on a natural polysaccharide: alginate. **Tip**, Elsevier, v. 17, n. 1, p. 92–96, 2014.

ROCHA, F. D., PEREIRA, R. C., KAPLAN, M. A. C., TEIXEIRA, V. L. Produtos naturais de algas marinhas e seu potencial antioxidante. **Revista Brasileira de Farmagnosia**, 17, 4, 631-639, 2007.

ROSA, D. S.; FILHO, R. P. **Biodegradação: um ensaio com polímeros**. [S.l.]: Moara, 2003.

SCOTTI, L. et al. Modelagem molecular aplicada ao desenvolvimento de moléculas com atividade antioxidante visando ao uso cosmético. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 43, n. 2, p. 153–166, 2007.

SHIKU, Y. et al. Effect of surimi quality on properties of edible films based on Alaska pollack. **Food Chemistry**, Elsevier, v. 86, n. 4, p. 493–499, 2004.

SILVA, E. L. D. et al. Acute ingestion of yerba mate infusion (*ilex paraguariensis*) inhibits plasma and lipoprotein oxidation. **Food Research International**, Elsevier, v. 41, n. 10, p. 973–979, 2008.

SOARES, N. d. F. F. et al. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Ceres**, v. 56, n. 4, 2015.

SOCIETY, A. O. C.; FIRESTONE, D. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society**. [S.l.]: AOCS press, 1994.

SOUZA, S. de et al. Propriedades antioxidantes e antimicrobianas de filmes de amido contendo extrato de própolis. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 1800–1805,

2015.

SUL, J. A. I. do; COSTA, M. F. The present and future of microplastic pollution in the marine environment. **Environmental pollution**, Elsevier, v. 185, p. 352–364, 2014.

THARANATHAN, R. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in food science & technology**, Elsevier, v. 14, n. 3, p. 71–78, 2003.

THOM, D. et al. Characterisation of cation binding and gelation of polyuronates by circular dichroism. **Carbohydrate Research**, Elsevier, v. 100, n. 1, p. 29–42, 1982.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties and antioxidant activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. **Food Chemistry**, Elsevier, v. 134, n. 3, p. 1571–1579, 2012.

VARGAS, C. G. **Caracterização e utilização de arroz vermelho (oryza glaberrima) epreto (oryza sativa) e seus subprodutos para a produção de filmes biodegradáveis**. 2018. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Porto Alegre, 2018.

VERGHESE, K. et al. The role of packaging in minimising food waste in the supply chain of the future. **Final Report for CHEP Australia**, 2013.

VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE, J. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. **Food Additives & Contaminants**, Taylor & Francis, v. 19, n. S1, p. 163–171, 2002.

YANG, J.; CHEN, S.; FANG, Y. Viscosity study of interactions between sodium alginate and ctab in dilute solutions at different ph values. **Carbohydrate Polymers**, Elsevier, v. 75, n. 2, p. 333–337, 2009.

ZAIOSO, A. Boraso de et al. Utilización de las macroalgas marinas de la costa argentinay sus hidrocoloides. **La zona costera patagónica argentina**, v. 1, p. 3–60, 2015.