



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FRANCISCO ALESSANDRO MARINHO RODRIGUES

FILMES E REVESTIMENTOS ATIVOS À BASE DE AMIDO E BIOATIVOS DE
***Spondia purpurea* PARA APLICAÇÃO EM MANGA MINIMAMENTE**
PROCESSADA

FORTALEZA

2018

FRANCISCO ALESSANDRO MARINHO RODRIGUES

FILMES E REVESTIMENTOS ATIVOS À BASE DE AMIDO E BIOATIVOS DE *Spondia purpurea* PARA APLICAÇÃO EM MANGA MINIMAMENTE PROCESSADA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.
Área de concentração: Química

Orientadora: Profa. Dra. Nágila Maria da Silva
Pontes Ricardo

Coorientadora: Dra. Henriette Monteiro
Cordeiro de Azeredo

FORTALEZA

2018

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

R613f Rodrigues, Francisco Alessandro Marinho.

Filmes e revestimentos ativos à base de amido e bioativos de *Spondia purpurea* para aplicação em manga minimamente processada / Francisco Alessandro Marinho Rodrigues. – 2018.
126 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2018.

Orientação: Profa. Dra. Nágila Maria da Silva Pontes Ricardo.

Coorientação: Prof. Dr. Nágila Maria da Silva Pontes Ricardo.

1. Amido de *Spondia purpurea*. 2. Filmes e revestimentos ativos. 3. Extratos fenólicos. I. Título.
CDD 540

FRANCISCO ALESSANDRO MARINHO RODRIGUES

FILMES E REVESTIMENTOS ATIVOS À BASE DE AMIDO E BIOATIVOS DE *Spondia purpurea* PARA APLICAÇÃO EM MANGA MINIMAMENTE PROCESSADA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará como requisito para obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química

Aprovada em: 27/11/2018.

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Nágila Maria Silva Pontes Ricardo
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Pablyana Leila Rodrigues da Cunha
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Larissa Ribeiro Moraes da Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a minha família, pelo apoio incondicional e carinho indispensável.

À Professora Dra. Nágila Ricardo pela orientação, apoio incondicional, sensibilidade, cuidado e carinho que tem com seus orientandos, além da oportunidade do aprendizado no desenvolvimento desse trabalho no Grupo do Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais (LABPIM) da Universidade Federal do Ceará.

À Dra. Henriette Azeredo pela coorientação, compreensão, competência, eficiência e por sempre auxiliar nas mais diversas situações e dúvidas ao longo do trabalho.

Aos pesquisadores da Embrapa Agroindústria Tropical, Dr. Guilherme Zocolo, Dr. Men de Sá e Dr. Ebenezer Silva pelo grande apoio na realização deste trabalho, os quais também desempenharam um importante papel de coorientação em determinadas etapas deste trabalho.

Ao grupo do Laboratório Multiusuário de Química e Produtos Naturais em especial aos analistas Dr. Paulo, Dra. Lorena, pelo apoio e realização de análises importantes neste trabalho.

À Dra. Mônica pela grande ajuda e orientação ao longo do processo de aplicação dos revestimentos, assim como as alunas Diana e Laiza pela enorme ajuda em todo o período de estágio no LPC, além da amizade e pelos momentos de risadas.

À Dra. Larissa pelo auxílio nas etapas da análise microbiológica e outras análises para os extratos, assim como o Laboratório de Frutos e Hortaliças da Universidade Federal do Ceará.

À Dra. Tamara e a aluna Ana Carla por toda a ajuda e parceria na análise antioxidante realizada neste trabalho e ao Laboratório de Produção de Medicamentos e Cosméticos da Universidade Federal do Ceará.

Ao grupo do Laboratório de Tecnologia da Biomassa nas pessoas dos técnicos Dr. Adriano e Lilian pelo apoio e realização de várias análises para os filmes desenvolvidos e um agradecimento especial à Vivania por estar sempre disponível a ajudar nos momentos que mais necessitei ao longo da etapa de caracterização dos filmes.

Aos grandes amigos Amilton, Milton e Neyliane por todo o apoio e compreensão nos momentos em que precisei me ausentar do trabalho, como também pela amizade em todos os momentos.

Aos amigos da turma de mestrado 2016.2, Davi Janô, Evellin, Tatiana, Juan e Victor pelos momentos de companheirismo ao longo dessa jornada.

Aos colegas e amigos do LABPIM, Denise, Débora, Camila, Cristine, Karen, Luana, David, Stefano, Neto, Khatarina, Aiêrta, Rafael, Thatilene, Eduardo, Célio, Elano, Carol e Arcelina pelo apoio em diversas etapas deste trabalho e aos amigos que serei sempre grato pela amizade e companheirismo.

Um agradecimento especial à Sarah Brenda pelo apoio em todos os momentos que necessitei de ajuda nas diversas etapas deste trabalho, pela amizade incondicional em vários momentos difíceis da minha vida, além de todos os momentos proporcionados de diversão e de muitas risadas. Serei eternamente grato por todos os momentos únicos compartilhados e que levarei para toda a vida.

A Embrapa Agroindústria Tropical pela infraestrutura fornecida para a concretização dos processamentos e análises primordiais a este trabalho de mestrado.

Ao Programa de Pós-graduação em química da Universidade Federal do Ceará.

À Central Analítica da UFC pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À CAPES e ao CNPq pelo suporte financeiro à pesquisa realizada ao LABPIM e demais laboratórios.

RESUMO

As embalagens possibilitam a proteção dos alimentos contra diversos agentes, impedindo ou retardando processos químicos, físicos e biológicos indesejáveis que possam afetar a qualidade do produto. Nesse âmbito, o uso de embalagens funcionais que desempenhem uma função antioxidante e antimicrobiana pode auxiliar na manutenção da qualidade e inibição da deterioração microbiológica dos alimentos. Baseado nisso, esse trabalho avaliou as propriedades de filmes a partir de amido e ativos fenólicos da casca do caule de *Spondia purpurea* para proteção de mangas “Tommy Atkins” minimamente processadas. A etapa inicial do trabalho consistiu na extração e caracterização do amido de *Spondia purpurea* como matriz polimérica dos filmes e revestimentos. O amido apresentou rendimento de 15,42%, teor de amilose de 44,4±1,7%, massa molar na ordem de 10⁵ g mol⁻¹ e polidispersividade de 1,5, boa estabilidade térmica e padrão de cristalinidade do tipo A. O perfil químico do extrato hidroalcoólico da casca do caule de *S. purpurea* foi realizado por UPLC-QTOF-MS, sendo tentativamente identificados 35 metabólitos secundários, sendo majoritariamente 17 compostos pertencentes à classe dos flavonoides. O extrato apresentou teor de fenólicos totais em equivalentes de ácido gálico, de 523,25 mg EAG g⁻¹ de extrato e foi avaliado a sua atividade antioxidante através do percentual de inibição do radical livre DPPH·, o qual apresentou CI₅₀ de 5,85 µg mL⁻¹. A atividade antimicrobiana do extrato mostrou ação de inibição (CIM) nos microrganismos avaliados, *E. coli*, *S. enterica*, *S. aureus* e *L. monocytogenes* e de ação bactericida, com as concentrações testadas em *S. aureus* e *L. monocytogenes*. Os filmes desenvolvidos com diferentes teores de extrato fenólico de *Spondia purpurea* (0% a 20%) mostraram que a composição química dos extratos influenciou nos parâmetros mecânicos, apresentando variação significativa na resistência à tração (σ), alongação (ϵ) e módulo de elasticidade (Y) à medida que o teor dos extratos aumentava, mostrando uma ação plastificante adicional oferecido pelos componentes polifenólicos presentes nos extratos. Essa observação foi reforçada pela diminuição dos valores de T_p (161,4 a 149,6 °C) do evento endotérmico principal nos termogramas DSC dos filmes. Apresentaram ainda valores de permeabilidade a vapor de água entre 2,78 a 2,14 g mm kPa⁻¹ h⁻¹ m⁻² que não foram significativamente influenciados pelo do teor de extratos fenólicos. O teor da massa solúvel dos filmes variou de 14,5% a 33,8%, indicando um aumento da solubilidade do material à medida que o teor de extratos aumentava. A aplicação dos revestimentos, de 0% a 20% de extratos fenólicos em mangas minimamente processadas, apresentou efeito de proteção aos níveis de ácido ascórbico e mantiveram os índices de açúcares complexos nas mangas, observado pela análise do teor de

sólidos solúveis. As maiores concentrações de extratos possibilitaram alterações significativas nos parâmetros de cor ($L^*C^*h^*$) ao longo dos 10 dias de armazenamento. No geral os revestimentos com teor de 5% e 10% apresentaram-se como opções mais viáveis para aplicação no mercado devido as menores variações de cor e contribuírem com a manutenção de componentes indicativos da qualidade das amostras de manga minimamente processadas, quando comparadas com a amostra controle.

Palavras-chave: Amido de *Spondia purpurea*. Filmes e revestimentos ativos. Extratos fenólicos.

ABSTRACT

Packaging makes it possible to protect food against various agents, preventing or delaying undesirable chemical, physical and biological processes that may affect the quality of the product. In this context, the use of functional packaging that performs an antimicrobial and antioxidant function may help to maintain quality and inhibit the microbiological deterioration of food. Based on this, this work evaluated the properties of starch films and phenolic actives of *Spondia purpurea* stem bark to protect minimally processed "Tommy Atkins" mangoes. The initial stage of the work consisted in the extraction and characterization of *Spondia purpurea* starch as the polymeric matrix of the films and coatings. The starch presented a yield of 15.42%, amylose content of $44.4 \pm 1.7\%$, molar mass in the order of 10^5 g mol^{-1} and polydispersity of 1.5, good thermal stability and crystallinity standard of type A. The chemical profile of the hydroalcoholic extract of the stem bark of *S. purpurea* was determined by UPLC-QTOF-MS, and 35 secondary metabolites were tentatively identified, being mainly 17 compounds belonging to the class of flavonoids. The extract presented total phenolic content in gallic acid equivalents of $523.25 \text{ mg EAG g}^{-1}$ of extract and its antioxidant activity was evaluated through the percentage of free radical DPPH \cdot inhibition, which presented an IC_{50} of $5.85 \mu\text{g mL}^{-1}$. The antimicrobial activity of the extract showed inhibition action (MIC) in the evaluated microorganisms, *E. coli*, *S. enterica*, *S. aureus* and *L. monocytogenes* and of bactericidal action, with the concentrations tested in *S. aureus* and *L. monocytogenes*. The films developed with different phenolic extract contents of *Spondia purpurea* (0% to 20%) showed that the chemical composition of the extracts influenced the mechanical parameters, showed significant variation in tensile strength (σ), elongation (ϵ) and modulus of elasticity (Y) as the extracts content increased, showing an additional plasticizer action offered by the polyphenolic components present in the extracts. This observation was reinforced by the decrease in T_p values (161.4 to 149.6 °C) of the main endothermic event in the DSC thermograms of the films. They also presented water vapor permeability values between 2.78 and 2.14 $\text{g mm kPa}^{-1} \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ that were not significantly influenced by the content of phenolic extracts. The content of the soluble mass of the films ranged from 14.5% to 33.8%, indicating an increase in the solubility of the material as the extracts content increased. The application of the coatings, from 0% to 20% of phenolic extracts in minimally processed mangoes, had a protective effect on ascorbic acid levels and maintained the rates of complex sugars in the mangoes, observed by the analysis of soluble solids content. The highest concentrations of extracts allowed significant changes in color parameters ($L^*C^*h^*$) over the 10 days of storage. In general, coatings containing 5% and 10% presented as more viable

options for application in the market due to the lower color variations and contribute to the maintenance of components indicative of the quality of the minimally processed mango samples when compared to the control sample.

Keywords: *Spondia purpurea* starch. Active films and coatings. Phenolic extracts.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição centesimal, de minerais e vitaminas em 100g de seriguela e percentual do valor diário (%VD) de referências de nutrientes.....	42
Tabela 2 - Proporção do ativo fenólico em relação à massa da matriz polimérica na solução filmogênica com glicerol como plastificante fixo a 30% (m/mMP).....	51
Tabela 3 - Análise centesimal do amido de <i>Spondia purpurea</i>	58
Tabela 4 - Constituintes elementares do amido de <i>Spondia purpurea</i>	58
Tabela 5 - Principais bandas de infravermelho atribuídas a grupos funcionais conforme literatura para o amido de <i>S. purpurea</i>	59
Tabela 6 - Valores de polidispersividade e massas moleculares obtidas pela análise de GPC para o amido nativo de <i>Spondia purpurea</i>	64
Tabela 7 - Etapas de degradação do amido de <i>S. purpurea</i> e perda de massa.....	68
Tabela 8 - Rendimento dos extratos EHCS (7:3) em duplicata para o caule de <i>Spondia purpurea</i>	70
Tabela 9 - Constituintes identificados ou tentativamente identificados em amostras de caule de <i>Spondia purpurea</i> (seriguela) - Modo Negativo (ES-).....	74
Tabela 10 - Valores de concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM) para <i>Escherichia coli</i> , <i>Listeria monocytogenes</i> , <i>Salmonella enterica</i> and <i>Staphylococcus aureus</i> para o extrato das cascas do caule de <i>Spondia purpurea</i> EHCS (7:3).....	86
Tabela 11 - Espessura dos filmes de ANS e EHCS (7:3) produzidos conforme formulações....	88
Tabela 12 - Propriedades Mecânicas dos filmes de amido de <i>S. purpurea</i> adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de <i>S. purpurea</i> EHCS (7:3)..... σ (resistência à tração), ϵ (alongação à ruptura) e Y (módulo de elasticidade).....	96
Tabela 13 - Dados térmicos dos picos endotérmicos observados nos filmes de amido de <i>S. purpurea</i> adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de <i>S. purpurea</i> EHCS (7:3).....	99
Tabela 14 - Características macroscópicas observadas nas amostras de MMP com e sem revestimento armazenadas a 12 ± 1 °C ao longo de 10 dias.....	103

Tabela 15 - Parâmetros físico-químico de MMP com e sem revestimento armazenadas a 12±1 °C ao longo de 10 dias.....	111
--	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

ANS	Amido Nativo de Seriguela
ATCC	<i>American Type Culture Collection</i>
IAL	Instituto Adolfo Lutz
NEPA	Núcleo de Estudos e Pesquisas em Alimentos
BHT	HidroxiTolueno Butilado
UFC	Unidade de Formação de Colônias
TSB	Caldo de Soja Tripcaseína
UPLC	Cromatografia Líquida de Ultra Eficiência
AG	Ácido Gálico
GR	Grau de Ramificação
GC	Grau de Cristalinidade
DMSO-d6	Dimetil Sulfóxido deuterado
CI ₅₀	Concentração de Inibição 50%
CIM	Concentração Inibitória Mínima
EHCS	Extrato Hidroalcoólico do Caule de Seriguela
MMP	Manga Minimamente Processada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS.....	23
2.1	Objetivo geral.....	23
2.2	Objetivos específicos.....	23
3	REFERENCIAL TEÓRICO.....	24
3.1	Filmes e revestimentos a partir de polissacarídeos.....	24
3.1.1	<i>Amido e filmes de amido.....</i>	<i>26</i>
<i>3.1.1.1</i>	<i>Composição, estrutura e morfologia dos grânulos de amido.....</i>	<i>26</i>
<i>3.1.1.2</i>	<i>Filmes de amido.....</i>	<i>29</i>
3.2	Filmes e embalagens ativas.....	31
<i>3.2.1</i>	<i>Métodos de preparo de filmes e revestimentos ativos aplicados em alimentos.....</i>	<i>35</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Revestimentos comestíveis aplicados a frutos minimamente processados.....</i>	<i>38</i>
3.3	Extratos vegetais e metabólitos secundários como antioxidantes naturais aplicados em filmes e revestimentos comestíveis.....	39
3.4	<i>Spondia purpurea.....</i>	<i>41</i>
4	METODOLOGIA.....	44
4.1.	Isolamento, purificação e caracterização da matriz polimérica.....	44
<i>4.1.1</i>	<i>Isolamento, purificação e rendimento do amido de Spondia purpurea.....</i>	<i>44</i>
<i>4.1.2</i>	<i>Caracterização do amido de Spondia purpurea.....</i>	<i>45</i>
<i>4.1.2.1</i>	<i>Análise elementar e composição centesimal.....</i>	<i>45</i>
<i>4.1.2.2</i>	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	<i>45</i>
<i>4.1.2.3</i>	<i>Ressonância Magnética Nuclear do ¹H e ¹³C.....</i>	<i>46</i>
<i>4.1.2.4</i>	<i>Dispersão de Raios-X (DRX).....</i>	<i>46</i>
<i>4.1.2.5</i>	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</i>	<i>46</i>
<i>4.1.2.6</i>	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....</i>	<i>47</i>
<i>4.1.2.7</i>	<i>Análise Termogravimétrica (TGA).....</i>	<i>47</i>
<i>4.1.2.8</i>	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....</i>	<i>47</i>
4.2	Obtenção e caracterização dos extratos hidroalcoólicos do caule de <i>Spondia purpurea</i>.....	48
<i>4.2.1</i>	<i>Coleta e extração das amostras vegetais.....</i>	<i>48</i>

4.2.1	<i>Cromatografia de ultra performance acoplada a espectrometria de massas de alta resolução (UPLC-QTOF-MS^E)</i>	48
4.2.1	<i>Determinação de fenólicos totais</i>	49
4.2.1	<i>Ensaio de atividade antioxidante por DPPH</i>	49
4.2.1	<i>Atividade antimicrobiana</i>	49
4.3	Desenvolvimento e caracterização dos filmes de amido e bioativos fenólicos de <i>Spondia purpurea</i>	50
4.3.3	<i>Planejamento experimental para desenvolvimento dos filmes ativos</i>	50
4.3.3	<i>Preparação das dispersões filmogênicas</i>	51
4.3.3	<i>Caracterização dos filmes ativos</i>	52
4.3.3.1	<i>Espessura e umidade dos filmes ativos</i>	52
4.3.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	52
4.3.3.3	<i>Opacidade</i>	52
4.3.3.4	<i>Análises Mecânicas</i>	53
4.3.3.5	<i>Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA</i>	53
4.3.3.6	<i>Matéria Insolúvel (MI)</i>	53
4.3.3.7	<i>Espectroscopia de Absorção na Região Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) – ATR</i>	53
4.3.3.8	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC</i>	53
4.3.4	<i>Aplicação dos filmes como revestimento em manga minimamente processada (MMP)</i>	54
4.3.4.1	<i>Preparo das dispersões filmogênicas</i>	54
4.3.4.2	<i>Obtenção dos frutos e processamento das amostras de MMP para revestimento</i>	54
4.3.4.3	<i>Caraterização das amostras de MMP revestidas</i>	56
4.3.4.3.1	<i>Cor</i>	56
4.3.4.3.2	<i>Sólidos solúveis (SS)</i>	56
4.3.4.3.3	<i>Quantificação de Ácido ascórbico (Vitamina C)</i>	57
4.3.5	<i>Análise estatística</i>	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
5.1	<i>Caracterização do Amido de <i>Spondia purpurea</i></i>	58
5.1.1	<i>Rendimento e composição do amido de <i>Spondia purpurea</i></i>	58
5.1.2	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	59

5.1.3	<i>Análise do espectro de Ressonância Magnética Nuclear do ¹H para o amido de Spondia purpurea</i>	61
5.1.4	<i>Análise do espectro de Ressonância Magnética Nuclear do ¹³C para o amido de Spondia purpurea</i>	62
5.1.5	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	63
5.1.6	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	63
5.1.7	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	65
5.1.8	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	66
5.1.9	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	68
5.2	Caracterização dos extratos hidroalcoólicos do caule de <i>Spondia purpurea</i> .	70
5.2.1	<i>Análise do perfil químico da casca do caule de Spondia purpurea</i>	70
5.2.1.1	<i>Ácidos orgânicos</i>	71
5.2.1.2	<i>Ácidos fenólicos simples e derivados</i>	72
5.2.1.3	<i>Taninos hidrolisáveis</i>	73
5.2.1.4	<i>Flavonóis</i>	77
5.2.1.5	<i>Flavanóis</i>	78
5.2.1.6	<i>Flavanonóis</i>	79
5.2.1.7	<i>Benzofenonas</i>	79
5.2.1.8	<i>Outros metabólitos identificados</i>	80
5.2.1.9	<i>Compostos não identificados</i>	80
5.3.1	Determinação de fenólicos totais	84
5.3.2	Ensaio de atividade antioxidante por DPPH	84
5.3.3	Atividade antimicrobiana	86
5.4	Desenvolvimento e caracterização dos filmes de amido incorporados com extrato hidroalcoólico de <i>Spondia purpurea</i>	88
5.4.1	Caracterização dos filmes ativos	88
5.4.1.1	<i>Espessura e Umidade dos filmes</i>	88
5.4.1.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	89
5.4.1.3	<i>Opacidade</i>	91
5.4.1.4	<i>Análises Mecânicas</i>	93
5.4.1.5	<i>Permeabilidade ao Vapor de Água – PVA</i>	96
5.4.1.6	<i>Matéria Insolúvel (MI)</i>	98
5.4.1.7	<i>Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC</i>	99

5.4.1.8	<i>Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) em Reflexão Total Atenuada (ATR).....</i>	102
5.5	Aplicação como revestimento em manga minimamente processada (MMP)	103
5.5.1	<i>Avaliação macroscópica.....</i>	103
5.5.2	<i>Caraterização das amostras de MMP revestidas.....</i>	105
5.5.2.1	Cor.....	105
5.5.2.2	Sólidos solúveis (SS).....	108
5.5.2.3	Quantificação de Ácido ascórbico (Vitamina C).....	109
6	CONCLUSÃO.....	113
	REFERÊNCIAS.....	115

1 INTRODUÇÃO

Na indústria alimentícia, garantir que os produtos tenham um maior tempo de vida útil e qualidade até que cheguem ao consumidor final, é sem dúvida, um dos maiores objetivos no setor. Para que isso seja possível, a utilização de embalagens adequadas e que estejam dentro das recomendações para o armazenamento e transporte de alimentos é algo essencial. As embalagens possibilitam a proteção dos alimentos contra diversos agentes, impedindo ou retardando processos químicos, físicos e biológicos indesejáveis que possam afetar a qualidade do produto (GARAVAND et al., 2017; MUKURUBIRA, MELLEM e AMONSOU, 2017). Um dos meios mais promissores para auxiliar a preservação de alimentos sensíveis a processo de deterioração oxidativa ou biológica, consiste no uso de embalagens com ativos incorporados que apresentem ação antioxidante ou antimicrobiana (BASANTA et al., 2018; KIM et al., 2015; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017).

Dentre os compostos antioxidantes naturais, os compostos fenólicos presentes em muitos extratos vegetais destacam-se como potentes antioxidantes, por possuírem propriedades redutoras úteis para a neutralização e sequestro de radicais livres (SHAHIDI e AMBIGAIPALAN, 2015). O maior interesse na utilização dos compostos fenólicos em embalagens ativas, foi dedicado a capacidade destes compostos de inibir e eliminar a formação de radicais livres *in vivo*, além de apresentarem ação antimicrobiana, que podem ser utilizados para prevenir ou retardar a deterioração microbiológica dos alimentos. A incorporação de compostos antimicrobianos em filmes biodegradáveis promove um maior tempo de prateleira principalmente para alimentos com elevada umidade e que necessitem de consumo rápido (NOREEN et al., 2017; OBOH et al., 2015; ORTEGA-TORO et al., 2017).

O desenvolvimento de filmes e revestimentos à base de biopolímeros como materiais de revestimento, teve largo crescimento ao longo dos anos devido as propriedades de barreira e mecânicas observadas em níveis aceitáveis, embora, algumas características necessitem de estudos para aperfeiçoamento de alguns aspectos físicos, mecânicos e térmicos que acabam inviabilizando sua expansão industrial. Entretanto ao longo dos anos diversas estratégias vêm sendo desenvolvidas para superar estas desvantagens, como o uso de plastificantes, efeito sinérgico com outros polímeros, materiais de reforço e inclusão de aditivos que possibilitem novas propriedades e que os tornem mais interessantes comercialmente (LIN et al., 2017; NGUYEN VU e LUMDUBWONG, 2016).

No setor alimentício o uso do processamento mínimo de frutas e vegetais destinados a um público consumidor que almeja cada vez mais praticidade aliado a alimentos mais saudáveis, torna-se um segmento em ascensão no setor. Entretanto o processamento mínimo de vegetais e frutas, principalmente as climatérias, encontram desafios devido a maior exposição ao estresse oxidativo, ação de enzimas de escurecimento e conseqüentemente alterações na aparência do produto que podem comprometer a sua aceitação pelo consumidor final (ALI et al., 2017). A manga é uma fruta tropical de bastante aceitação, principalmente a variedade “Tommy Atkins”, consumida de forma *in natura* ou como sucos, sendo também muito comercializada na forma minimamente processada. No entanto, sendo uma fruta climatéria, apresenta rápido amadurecimento e um tempo de vida útil reduzido (SOTHORNVIT e RODSAMRAN, 2008).

Nesse contexto de desenvolvimento de filmes e revestimento, o amido se destaca, pois é um abundante biopolímero de origem vegetal, de fácil extração, obtenção de baixo custo. Além disso possui propriedades importantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não toxicidade, além de apresentar propriedades mecânicas e físico-químicas interessantes que possibilitam o seu uso na produção de biofilmes com aplicação em revestimentos na indústria alimentícia e também farmacêutica (GARAVAND et al., 2017).

A utilização de biomassas regionais não exploradas adequadamente, e de baixo valor agregado, para o desenvolvimento de novos produtos com um maior valor agregado, pode representar uma estratégia significativa de promoção do desenvolvimento econômico regional. Neste sentido o uso da seriguela (*Spondia purpurea*), para a obtenção de uma nova fonte de amido e de compostos ricos em fenólicos, propostos neste trabalho podem fornecer um produto funcional destinado ao revestimento de alimentos e que se enquadram no grau alimentício necessário para o setor alimentício. Os frutos de *S. purpurea* são relatados na literatura como uma fonte de compostos fenólicos como taninos, ácidos fenólicos e flavonoides (SILVA et al., 2016). O amido, uma das bases poliméricas, pode ser extraído do endocarpo dos frutos e os bioativos obtidos a partir das cascas do caule da *Spondia purpurea*.

Dessa forma a partir das informações colocadas, o presente trabalho se propõe a desenvolver filmes incorporados com ativos fenólicos que possam oferecer um material de revestimento funcional para alimentos minimamente processados, sensíveis a processos oxidativos e suscetíveis a deterioração microbiológica. Aliado a isso, diante do ineditismo das fontes botânicas dos materiais de partida usados na produção dos filmes ativos, convém a realização da caracterização estrutural, morfológica e térmica do amido de *Spondia purpurea* utilizado neste trabalho. Além disso, a partir de técnicas de cromatografia líquida de ultra

eficiência acoplada a espectrometria de massas foi possível conhecer o perfil químico dos extratos das cascas do caule de *Spondia purpurea* tendo em vista a importância dos metabólitos secundários para a funcionalidade dos filmes e relacionar possíveis atividades biológicas. Este trabalho ainda se propôs a avaliar as características físicas e químicas dos filmes desenvolvidos, quanto a parte térmica, mecânica, de barreira e solubilidade, e também analisar o uso de revestimentos, nas mesmas formulações filmogênicas, aplicados em manga minimamente processada, verificando assim ação do revestimento em alguns parâmetros físicos e químicos de qualidade das mangas “Tommy Atkins” minimamente processadas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Desenvolver filmes ativos do amido da *Spondia purpurea* contendo extrato hidroalcoólico da casca do caule de *Spondia purpurea* para aplicação como filmes e revestimento de mangas minimamente processadas.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair, purificar e caracterizar o amido de *Spondia purpurea*;
- Obter extrato hidroalcoólico da casca do caule de *Spondia purpurea*, identificar seus compostos não voláteis, avaliar seu potencial antioxidante e atividade antimicrobiana;
- Preparar e caracterizar filmes de amido incorporados com os extratos fenólicos de *Spondia purpurea*;
- Aplicar o filme de amido e extratos da *Spondia purpurea*, como revestimento em mangas “Tommy Atkins” minimamente processadas e avaliar seu efeito;

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Filmes e revestimentos a partir de polissacarídeos

Os polissacarídeos são macromoléculas naturais compostas por unidades de monossacarídeos unidos por ligações glicosídicas em cadeias lineares ou ramificadas e de alta massa molar. São macromoléculas amplamente existentes na natureza, sendo extraídas principalmente a partir de plantas, algas, microrganismos e também animais (YU et al., 2018). Estes biopolímeros apresentam características propícias a utilização em filmes devido a relativa abundância destes materiais na natureza, sua facilidade e baixo custo de extração, além de serem biodegradáveis e biocompatíveis. A estrutura química das suas macromoléculas é suscetível a interações com agentes plastificantes que potencializam suas propriedades de filmes (Figura 1). Entre os polissacarídeos comumente utilizados em diversas pesquisas na produção de filmes temos o amido, a celulose, a pectina, a pululana, o alginato, a carragenina, a quitosana, entre outros (DOMÍNGUEZ et al., 2018; VIEIRA et al., 2011).

Os polissacarídeos também propiciam boas propriedades de barreira para o oxigênio, mas apresentam suscetibilidade a umidade devido a sua natureza hidrofílica, apresentando assim valores elevados de permeabilidade ao vapor de água. Entretanto os revestimentos a partir de polissacarídeos podem ser aplicados de forma satisfatória no prolongamento da vida útil de frutas, vegetais e também produtos de origem animal, reduzindo significativamente a desidratação, o escurecimento e a rancidez oxidativa destes produtos, principalmente quando associados a outros polímeros ou aditivos funcionais (CAMPOS, GERSCHENSON e FLORES, 2011; HASSAN et al., 2018).

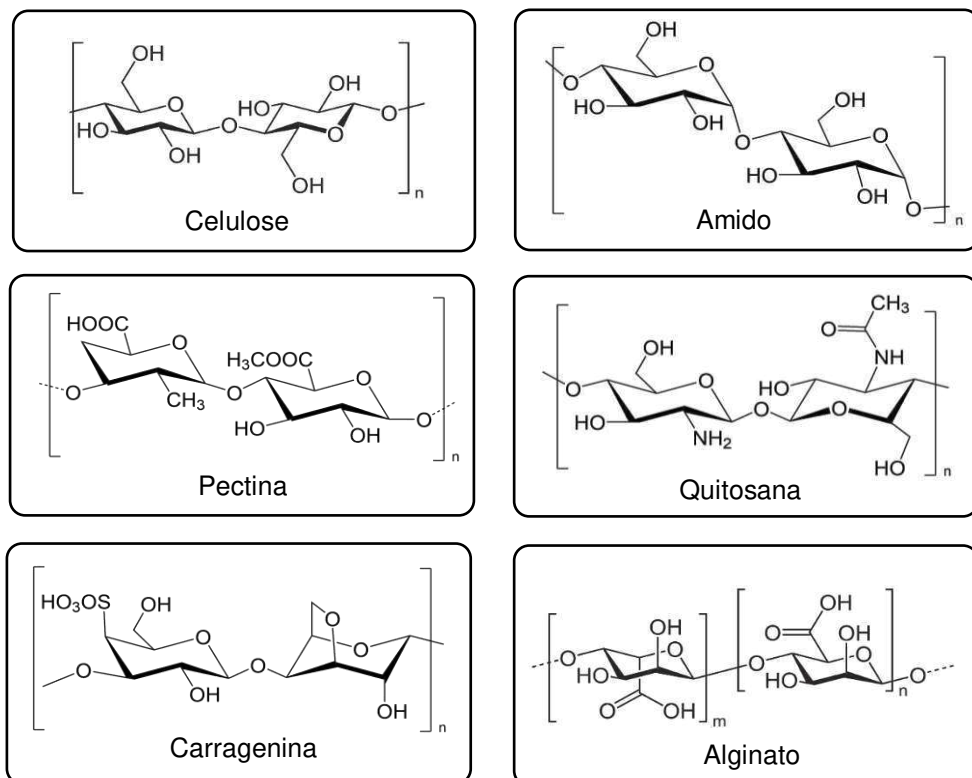
Os polissacarídeos apresentam um grande número de grupos hidroxilas ao longo da suas estruturas, sendo que as ligações de hidrogênio tem uma função de suma importância na formação de filmes e nas propriedades deste filmes. Alguns polissacarídeos podem apresentar carga negativa, como as pectinas, alginatos e carboximetilcelulose, os quais dependendo do pH podem apresentar propriedades diferentes para suas aplicações (DEHGHANI, HOSSEINI e REGENSTEIN, 2018).

A celulose é um polímero natural presente na parede celular das plantas e apresenta sua estrutura formada por unidade de D-glicose unidas por ligações glicosídicas β -1,4. Os derivados de celulose apresentam ainda os substituintes metila, hidroxipropil e carboxila no carbono 6 do anel piranosídico. Dentre os derivados da celulose apenas o carboximetilcelulose (CMC), hidroxipropilcelulose (HPC), hidropopilmetilcelulose (HPMC) e a metilcelulose (MC) apresentam boas propriedades para a formação de filmes, especialmente películas

comestíveis (KUREK, ŠČETAR e GALIĆ, 2017). Os filmes e revestimentos produzidos a base de celulose e seus derivados são geralmente inodoros, flexíveis, com boa opacidade, boas propriedades de barreira e de natureza hidrofílica (HASSAN et al., 2018). Atualmente a celulose produzida a partir da fermentação oxidativa por bactérias, principalmente a do gênero *Gluconacetobacter* vem apresentando um bom potencial de aplicação em diversas áreas industriais, inclusive na produção de embalagens (COSTA et al., 2019).

Outro polissacarídeo utilizado no desenvolvimento de filmes e revestimentos é a pectina, a qual é uma macromolécula considerada como heteropolissacarídeo e tem como principais constituintes, unidades de D-ácido galacturônico unidos por ligações α -1,4. As pectinas apresentam ao menos 17 tipos de monossacarídeos, além dos ácidos galacturônicos, encontram-se unidades de arabinoses, galactoses, rhamnose, entre outros (CHAN et al., 2017). Cadeias de pectinas que apresentem alto grau de metoxilação dos seus ácidos galacturônicos apresentam melhores propriedades para formação de filmes, sendo estes filmes muito aplicados em revestimentos comestíveis (KUREK, ŠČETAR e GALIĆ, 2017).

Figura 1 - Estrutura química de alguns polissacarídeos mais utilizados no desenvolvimento de filmes e revestimentos comestíveis.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Grande parte dos polissacarídeos utilizados em revestimentos e filmes são extraídos a partir de fontes vegetais, entretanto, a quitosana é um polissacarídeo com diversas aplicações e que é obtida a partir da desacetilação da quitina, um polissacarídeo bastante abundante no exoesqueleto de crustáceos e artrópodes (FALGUERA et al., 2011). A quitosana é um polímero atóxico, biodegradável e biofuncional, com ação antimicrobiana (DEHGHANI, HOSSEINI e REGENSTEIN, 2018). Os filmes desenvolvidos a partir da quitosana apresentam boas propriedades de barreira, diminuindo as taxas de respiração de frutos e vegetais e consequentemente aumentando o tempo de vida destes produtos (HASSAN et al., 2018).

Demais polissacarídeos como as carrageninas e os alginatos também são utilizados em pesquisas para a elaboração de filmes e revestimentos comestíveis para melhorar a qualidade de alimentos, assim como sua vida útil. As carrageninas são misturas complexas de polissacarídeos de galactanas parcialmente sulfatados e juntamente com o agar são os dois maiores grupos de polissacarídeos encontrados em algas vermelhas. Estes polissacarídeos apresentam boas propriedades de formação de filmes (TAVASSOLI-KAFRANI, SHEKARCHIZADEH e MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016). Revestimentos a base de carrageninas são utilizados para reduzir a absorção de óleo em diferentes alimentos (KUREK, ŠČETAR e GALIĆ, 2017).

3.1.1 Amido e filmes de amido

3.1.1.1 Composição, estrutura e morfologia dos grânulos de amido

O amido é um dos carboidratos mais importantes nas plantas e um dos principais carboidratos utilizados na dieta humana, sendo entretanto também muito utilizado em aplicações biotecnológicas (RAGUIN e EBENHÖH, 2017). O amido pode ser extraído de raízes, tubérculos e rizomas, bem como de sementes e frutos. No entanto a busca por novas fontes de amido vem se intensificado ao longo dos anos devido estas fontes não competirem com outras fontes convencionais já muito utilizadas para fins alimentícios (ESTRADA-LEÓN et al., 2016).

O amido é formado pela mistura de dois tipos de biomacromoléculas, a amilose e a amilopectina, ambos formados por unidade de α -D-glicose, unidas por ligações glicosídicas α (1,4) na porção linear e α (1,6) nas ramificações, podendo apresentar até 5% de ligações desse tipo nas cadeias ramificadas (ZHU et al., 2017). Segundo Oyeyinka e Oyeyinka (2017) as funcionalidades do amido são fortemente influenciadas pela razão entre amilose e amilopectina, o que varia conforme a fonte botânica a qual este biopolímero é obtido. A proporção de amilose

e amilopectina existente no amido relaciona-se com o grau de cristalinidade, temperatura de gelatinização, temperatura de transição vítrea e retrogradação, variando conforme a fonte botânica. Estas características, também são relevantes para as propriedades e características de filmes de amido, sendo um fator relevante para a busca por novas fontes botânicas de obtenção desse biopolímero (MASINA et al., 2017; BASIAK, LENART e DEBEAUFORT, 2017).

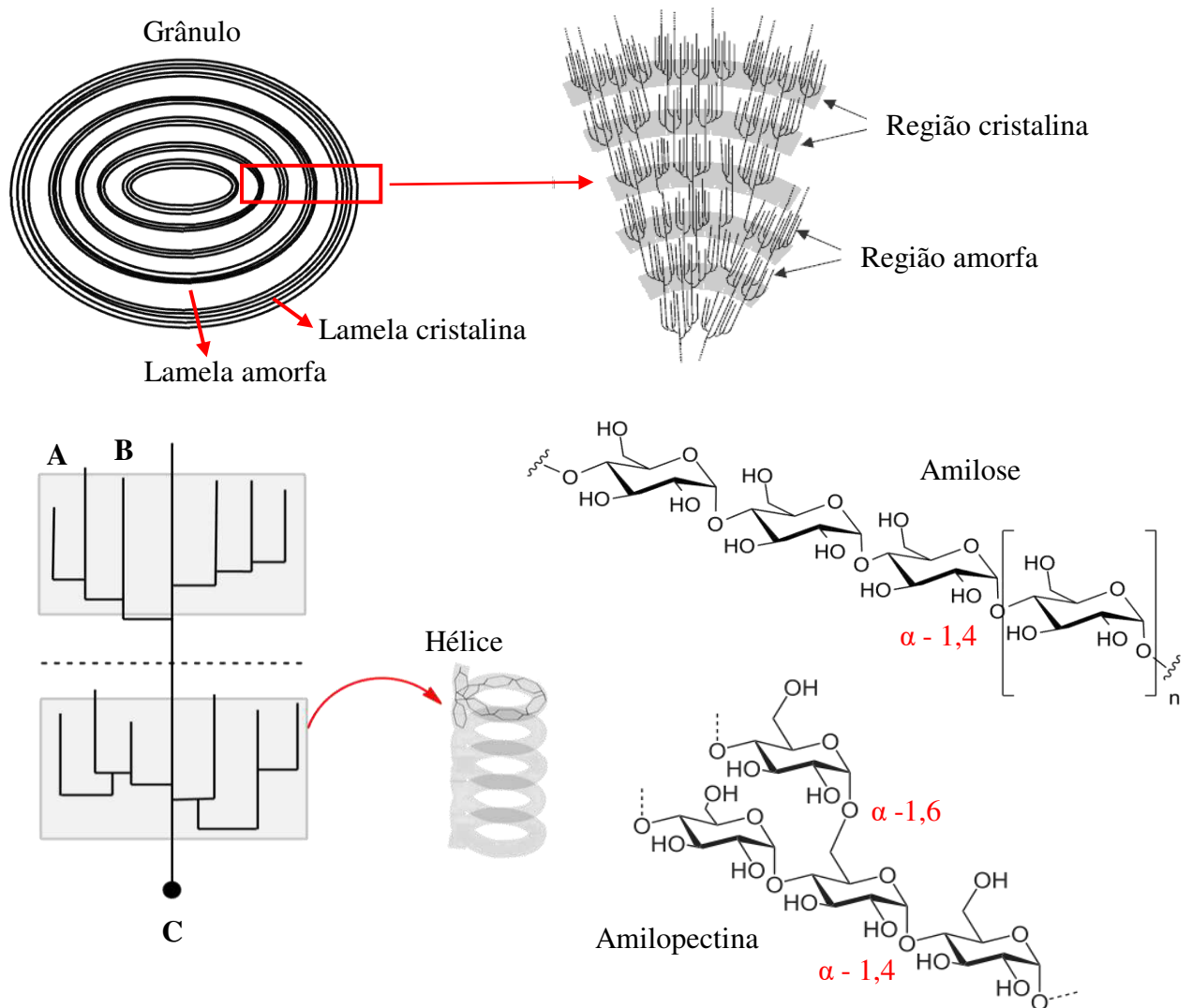
A amilose é uma molécula essencialmente linear, embora estudos revelem a existência de algumas ramificações ao longo de sua cadeia, responsável em média por 20 - 30% da composição do amido conforme a fonte botânica. Dependendo do teor de amilose existente na constituição do amido, o mesmo pode ser classificado como ceroso (1-2% de amilose), baixa amilose (7 - 20%), intermediário (20 - 25%) e de alta amilose (mais de 25%). A amilopectina corresponde a parte ramificada do amido representando em média de 70 - 80% da composição do amido e apresenta organização básica formada por três regiões nomeadas por A, B e C (Figura 2). As cadeias externas são mais curtas, formadas por até 15 unidades, são do tipo C e estão unidas à cadeia B. Ambas estão ligadas à cadeia C onde está situada a terminação redutora da cadeia da amilopectina (AMAGLIANI et al., 2016; MASINA et al., 2017).

Além das biomoléculas majoritárias, o amido também está constantemente associado a outros componentes, como lipídios, proteínas, minerais e também umidade. Estes constituintes estão diretamente ligados a fonte botânica e também ao método de extração do polissacarídeo. Os lipídios estão presentes geralmente em 0,6 a 0,8%, podendo ser mais elevado em amidos de cereais, e formam complexos com amilose. Estes complexos amilose-lipídios podem ser classificados em dois tipos, Tipo I (forma amorfa) e Tipo II (forma semi-cristalina). Os complexos de tipologia amorfa apresentam dissociação em temperaturas mais reduzidas, enquanto os semi-cristalinos apresentam a sua dissociação em temperaturas mais elevadas. Além disso, fatores como o tamanho da cadeia de complexos de amilose-lipídios influenciam na cristalinidade do amido e também na solubilidade da amilose. A formação desses complexos influenciam as propriedades de pasta, capacidade de inchamento dos grânulos, solubilidade e reduzem a suscetibilidade à hidrólise enzimática (OGUNSONA, OJOGBO e MEKONNEN, 2018).

O amido está presente na forma de grânulos, estruturas densamente empacotadas e organizadas em lamelas, com diâmetro variando de 1 a 100 μm e apresenta formato variando de esférico ou elíptico até superfícies irregulares. Os grânulos de amido apresentam, independente da fonte botânica, proteínas associadas, tanto na região interna como externa. O percentual de proteínas está geralmente situado entre 0,25 a 0,3 %. A quantidade de minerais presentes em amidos, é comumente bastante reduzido, ficando abaixo de 0,4 % (AMAGLIANI

et al., 2016; ESTRADA-LEÓN et al., 2016). Os grânulos são estruturas altamente organizadas e densamente empacotadas formados por lamelas sobrepostas sobre uma região central conhecida como hilum (RAGUIN e EBENHÖH, 2017). A morfologia dos grânulos variam muito conforme a fonte botânica, estágio de crescimento e condições do meio em que a espécie vegetal está presente, assim como também a forma de extração e purificação utilizada (OYEYINKA e OYEYINKA, 2017).

Figura 2 – Representação das regiões amorfas e cristalinas do grânulo de amido.



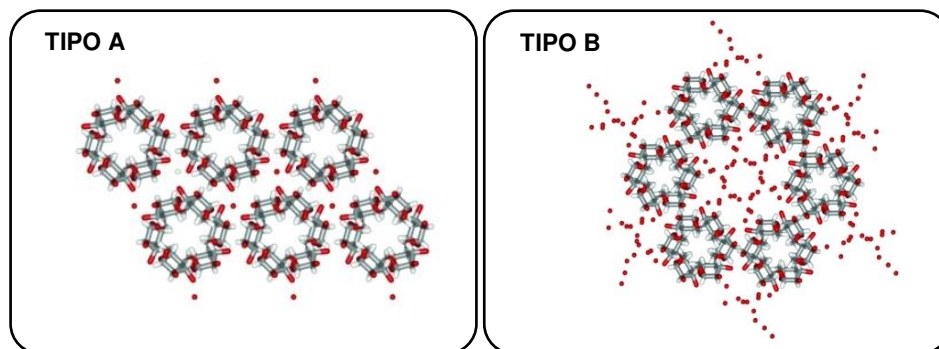
Fonte: Adaptado de Amagliani et al. 2017

Os grânulos de amido são estruturas semicristalinas que estão organizadas em regiões cristalinas e amorfas (Figura 2), sendo que a transição entre estas regiões ocorre gradualmente. Na região cristalina encontra-se as cadeias laterais de amilopectina, enquanto

que na região amorfa os principais componentes é a amilose e pontos de ramificação. A região cristalina está diretamente relacionada com as propriedades físicas do grânulo como a sua resistência a ataques químicos e enzimáticos em amidos com maior cristalinidade, assim como a quantidade de água adsorvida dependendo do tipo de sua estrutura cristalina (ROCHA et al., 2008; YONEMOTO, CALORI-DOMINGUES e FRANCO, 2007).

A cristalinidade do amido pode exibir padrões diferenciados (Figura 3), sendo classificados como amido do tipo A, B ou C. Cereais, geralmente apresentam estrutura cristalina do tipo A, enquanto que tubérculos e amidos com alto teor de amilose apresentam o tipo B e amidos de leguminosas, raízes e alguns frutos possuem tipologia C, que é uma combinação dos tipos A e B). O amido do tipo A apresenta estrutura compacta com duplas hélices paralelas e separadas por moléculas de água entre as hélices. A estrutura B apresenta estrutura mais aberta, apresentando uma maior quantidade de moléculas de água interhélice, cerca de 36 moléculas de água por célula unitária, enquanto que nas células do tipo A, apenas 4 moléculas de água (AMAGLIANI et al., 2016).

Figura 3 – Representação da organização das duplas hélices e conformações cristalinas do amido tipo A e B.



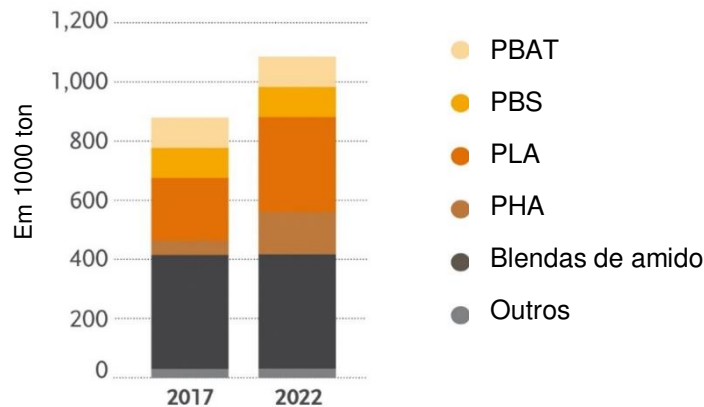
Fonte: Adaptado de Amagliani et al. 2017

3.2.1.2. Filmes de amido

O amido é um polissacarídeo de elevada abundância, facilmente disponível e de baixo custo de extração. Apresenta-se como uma mistura de dois polissacarídeos, a amilose e amilopectina, sendo uma predominantemente linear, enquanto a outra é altamente ramificada. A amilose, como porção mais linear apresenta melhores características para o desenvolvimento de filmes e revestimentos filmogênicos (KUREK, ŠČETAR e GALIĆ, 2017). Pesquisas demonstram que amidos com diferentes proporções de amilose-amilopectina concedem

diferentes propriedades mecânicas aos filmes produzidos. A presença de diferentes conformações moleculares resulta em alterações na cristalinidade, absorção de água e nas propriedades mecânicas (GARCÍA et al., 2009).

Figura 4 - Estimativa de produção mundial de bioplásticos biodegradáveis de 2017 - 2022.



Fonte: Adaptado de European Bioplastics, 2018

Os filmes e revestimentos de amido são bastante aplicados como meios alternativos para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, apresentando características como transparência e barreira a oxigênio, muito satisfatórias. Entretanto os filmes de amido apresentam natureza fortemente hidrofílica e portanto, são muito permeáveis ao vapor de água (HASSAN et al., 2018). Mesmo apresentando deficiências como barreira ao vapor de água, o amido é um dos polissacarídeos mais promissores na produção de plásticos biodegradáveis (Figura 4).

Diversos polióis são utilizados como agentes plastificantes, para a melhoria da mobilidade molecular das moléculas de amilose e amilopectina. Moléculas como o glicerol, sorbitol e outros polióis, apresentam funções hidroxilas que podem realizar ligações de hidrogênio com as hidroxilas das duas macromoléculas, reduzindo as interações entre as cadeias do polissacarídeo, o que possibilita um melhor arranjo e organização das cadeias de amilose e amilopectina ao longo da retrogradação do amido. Na retrogradação do amido, ocorre a perda de água (agente plastificante) e as moléculas de amilose e amilopectina tendem a se reorganizar novamente e assim o filme pode tornar-se quebradiço. No entanto a presença dos agentes plastificantes, como os polióis, possibilita a redução destes efeitos (YANG et al., 2010)

A produção de filmes de amido pode ser realizada por diversos métodos, sendo técnicas convencionais como casting, extrusão e moldagem por injeção, entretanto,

comercialmente os meios de extrusão e moldagem por injeção, são mais utilizados para a produção de filmes biodegradáveis. (VIEIRA et al., 2011; ZHU et al., 2017).

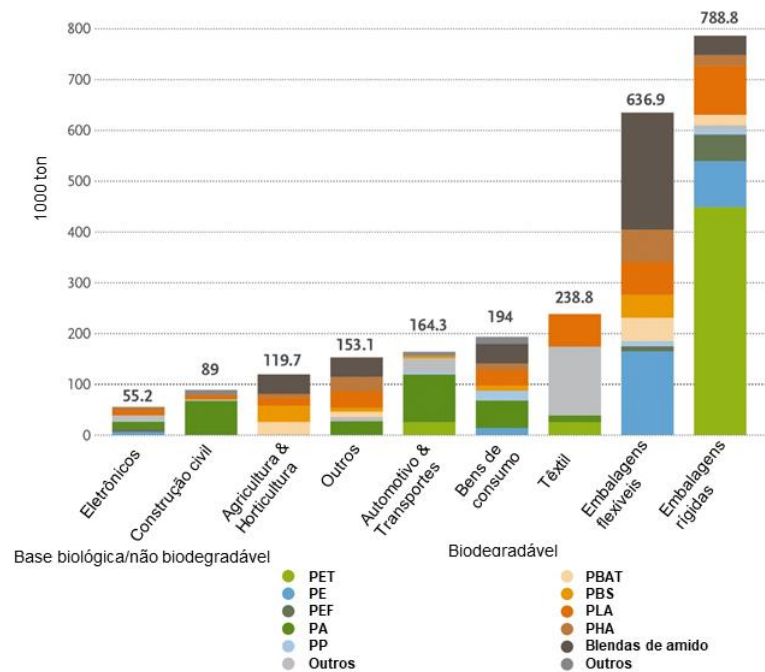
Uma barreira limitante na utilização de materiais de amido é a fragilidade em misturas contendo altas concentrações de amido, pois a recristalização do amido, o torna um material rígido e quebradiço ao longo do tempo, tornando assim sua utilização limitada. Dessa forma a utilização de materiais juntamente com o amido, que possam oferecer propriedades diferentes, apresentam-se em muitos trabalhos que buscam a utilização do amido em materiais plásticos biodegradáveis (VIEIRA et al., 2011).

3.2 Filmes e embalagens ativas

O uso de embalagens sintéticas vem ao longo dos anos ocasionando complexos problemas ecológicos devido a não biodegradabilidade destes materiais, assim como outros fatores envolvidos, como o uso de matérias-primas de origem não renovável e meios de produção que não estejam fundamentados na química verde (PINHEIRO et al., 2010). A aplicação de materiais biodegradáveis na produção de embalagens vem sendo adotada de forma recente, devido aos benefícios ambientais, desde a substituição do uso de derivados do petróleo, assim como no gerenciamento de resíduos sólidos, reduzindo áreas de aterros e o acúmulo de resíduos plásticos em rios e oceanos, por exemplo. O uso de embalagens é um fator de suma importância na indústria alimentícia, que ainda é bastante dominada por polímeros obtidos a partir de derivados do petróleo (MIR et al., 2018). Na Figura 5 temos uma estimativa de produção mundial de bioplásticos para 2022 a partir dados da *European Bioplastics* em diversos segmentos industriais.

Pesquisas nessa área, vem sendo desenvolvidas ao longo dos anos na busca por materiais, como os biopolímeros, para uso como matéria-prima na produção de embalagens voltadas principalmente para a utilização em alimentos, fornecendo proteção, aos mesmos, ao longo do transporte e armazenamento, aumentando com isso sua estabilidade e evitando situação indesejáveis como a proliferação de microrganismos e toxinas, atuação de forças físicas externas, compostos químicos, ação da luz solar e atuando também como barreira a compostos voláteis indesejáveis, oxigênio e umidade (CAZÓN et al., 2017; GARAVAND et al., 2017).

Figura 5 - Estimativa da produção mundial de bioplásticos por setores industriais.



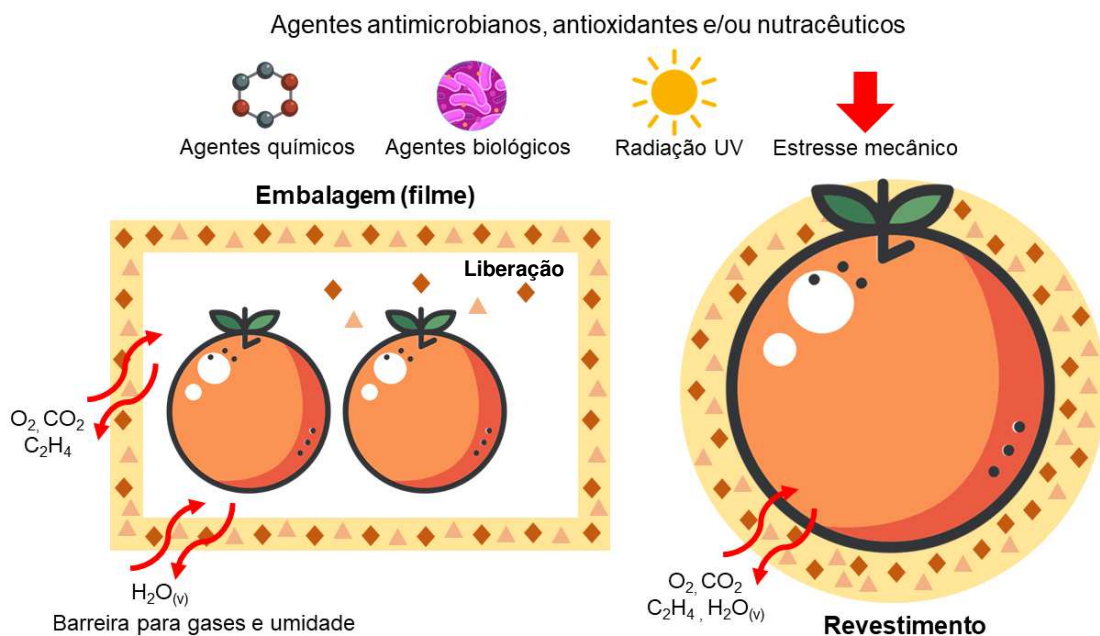
Fonte: Adaptado de European Bioplastics, 2018

Biopolímeros tem sido considerados matérias-primas atraentes para o uso em embalagens tendo em vista apresentarem propriedades como a biodegradabilidade, biocompatibilidade e apresentarem um potencial de aplicação nas mais diversas áreas (MIR et al., 2018). Diversos biopolímeros vieram ao longo dos anos sendo explorados para a produção de materiais com aplicação em embalagens e revestimentos de alimentos como os polissacarídeos, proteínas e lipídios, devido a facilidades de obtenção, baixo custo de extração e se caracterizarem como materiais biodegradáveis e de fonte renovável (SUDERMAN, ISA e SARBON, 2018; CAZÓN et al., 2017). Além disso estes materiais oferecem propriedades satisfatórias na produção de filmes e películas comestíveis devido apresentarem boas propriedades de barreira e mecânicas, serem meios carreadores de bioativos com funções diversas e assim prolongar a vida de prateleira dos alimentos (GALUS e KADZIŃSKA, 2015).

As embalagens ativas interagem diretamente com o alimento ou o meio em que o mesmo está inserido. Muitas das pesquisas na área de embalagens ativas consistem no desenvolvimento de embalagens com propriedades antimicrobianas, como um meio alternativo de controlar a proliferação de microrganismos indesejáveis em produtos alimentícios através da incorporação de ativos antimicrobianos na embalagem ou como revestimento. Esse conceito de embalagens ativas com potencial antimicrobiano oferece diversos benefícios à estabilidade do alimento (reduzindo o desenvolvimento de microrganismos deterioradores) e à saúde do consumidor (diminuindo as chances de crescimento de microrganismos patogênicos), além de

reduzir a utilização de aditivos e conservantes, garantindo assim uma melhor qualidade e características mais saudáveis aos alimentos (ROBERTSON, 2014; GARAVAND et al., 2017; GONTARD et al., 2011). Este tipo de embalagem ou revestimento (Figura 6) incorpora deliberadamente componentes que possuem a função de absorver ou liberar substâncias para o alimento embalado/revestido ou no ambiente em torno do alimento, levando a agir na prevenção e retardamento de reações de degradação ou sendo utilizado como vetores de compostos de interesse, conforme a finalidade da embalagem e do tipo de alimento que se propõem a ser embalado. Os filmes e revestimentos aplicados em alimentos apresentam ainda a possibilidade de agir como barreira a gases produzidos internamente ou presentes no meio externo à embalagem ou revestimento a que o produto alimentício está submetido (GONTARD et al., 2011; OTONI et al., 2017).

Figura 6 - Estrutura e funcionamento de filmes e revestimentos ativos.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de Salgado et al., (2015)

O desenvolvimento recente de embalagens ativas permite que se tenha diversos tipos de materiais, desde os filmes biodegradáveis e comestíveis, micro e nano compósitos incorporados com metais, como prata e embalagens de atmosfera modificada (OTONI et al., 2017). Os sistemas de embalagens ativas podem ser classificados de diversas formas, sendo usualmente classificadas conforme sua finalidade como de eliminação ou liberação. Embalagens ativas de liberação possuem a finalidade de eliminar substâncias e gases internos, para que condições favoráveis ao prolongamento da vida útil dos alimentos seja alcançado dentro das embalagens. As embalagens ativas de liberação promovem a liberação de

substâncias desejáveis e que possibilitam a proteção e melhora da qualidade dos alimentos dentro da embalagem (MEXIS e KONTOMINAS, 2014).

Filmes e revestimentos podem ser utilizados como meios de incorporar ativos funcionais, tais como agentes antimicrobianos, antioxidantes, intensificadores de textura, nutracêuticos, probióticos, corantes entre outros (FERNÁNDEZ-PAN e CABALLERO, 2011). Diante da crescente demanda por produtos minimamente processados, a utilização de conservantes de forma direta nos alimentos, vem sendo questionada e como alternativa, as pesquisas em embalagens ativas intensificaram-se ao longo dos anos. A incorporação destes agentes ativos nas embalagens, torna-se uma alternativa viável para atender a demanda por uma alimentação mais saudável (DUTTA et al., 2009).

A incorporação de agentes antimicrobianos na preparação de filmes e revestimentos comestíveis ativos, torna-se muito atraente devido a ação de patógenos, que são em grande parte responsáveis por problemas que afetam a qualidade e a segurança dos alimentos. Atualmente, muitos agentes antimicrobianos naturais vem sendo investigados as suas aplicações em matrizes poliméricas, como os óleos essenciais e compostos fenólicos de origem vegetal (ALI et al., 2018; FABRA et al., 2018). Os agentes antimicrobianos podem inibir o crescimento e proliferação de microrganismos através de diferentes abordagens, tais como, alterações em proteínas e lipídeos da membrana plasmática, bloqueando a síntese de componentes da membrana celular, ainda impedindo a replicação e transcrição dos ácidos nucleicos e ocasionando alterações no metabolismo dos microrganismos. O meio pelo qual os agentes antimicrobianos entrarão em contato com os microrganismos patógenos, pode ser de forma direta, pela difusão no alimento, ou de forma indireta pela difusão no meio em que o alimento esteja (KHANEGHAH, HASHEMI e LIMBO, 2018).

Filmes antioxidantes vem se tornando uma alternativa muito eficiente no controle da degradação oxidativa de muitos tipos de alimentos. Agentes antioxidantes são introduzidos diretamente nos alimentos ou podem ser incorporados em filmes plásticos, tanto para proteção oxidativa dos filmes, como também para que os agentes antioxidantes sejam liberados de forma gradativa nos alimentos revestidos. Os antioxidantes sintéticos como o BHT e o BHA, ainda são muito utilizados, entretanto a inclusão de antioxidantes naturais como o ácido ascórbico, flavonoides e demais ácidos fenólicos vêm sendo utilizados na incorporação de matrizes poliméricas com resultados muito satisfatórios (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014; MEXIS e KONTOMINAS, 2014).

A utilização dos antioxidantes em filmes e embalagens ativas pode ser realizada através da liberação controlada desses agentes, a serem absorvidos pelos alimentos embalados,

ou ainda pela eliminação de espécies reativas, como os íons metálicos e os radicais livres, que são compostos reativos que tendem a capturar elétrons de moléculas biológicas estáveis para se estabilizarem. A inclusão de agentes antioxidantes na matriz polimérica dos filmes constitui uma vantagem em relação a adição direta dos antioxidantes no próprio alimento, pois, a liberação controlada desses agentes para o meio do alimento, possibilita que a concentração dos compostos ativos no alimento seja mantida a níveis mínimos e constantes, não sendo necessária uma carga excessiva desses agentes adicionados aos alimentos ao longo do seu armazenamento (CAROCHO, MORALES e FERREIRA, 2018; GANIARI, CHOULITOU DI e OREOPOULOU, 2017).

3.2.1 Métodos de preparo de filmes e revestimentos ativos aplicados em alimentos

A formulação de filmes e revestimentos comestíveis incluem a utilização de substâncias que apresentam propriedades de formação de filmes e que apresentam solubilidade em água, etanol ou combinação dos dois solventes. Nesta etapa de solubilização da matriz polimérica, podem ser incorporados ativos (agentes antimicrobianos, antioxidantes entre outros) e plastificantes. Na melhoria da solubilidade da matriz na dispersão, o aquecimento e/ou o controle do pH torna-se necessário, a fim de se obter uma mistura sinérgica. Os grupos de biopolímeros que são comumente utilizados na produção de filmes e revestimentos comestíveis incluem os polissacarídeos, proteínas, lipídios e compósitos, sendo estes geralmente obtidos a partir de materiais vegetais (HASSAN et al., 2018).

Os plastificantes são agentes que propiciam modificações nas propriedades funcionais de filmes como a elasticidade, rigidez e demais propriedades mecânicas. Uma das principais funcionalidades dos plastificantes é a redução da transição vítrea (T_g) de polímeros, sendo que em filmes de polissacarídeos e proteínas, a transição vítrea está fortemente relacionada com a intensidade das ligações de hidrogênio entre as macromoléculas da matriz polimérica (JOB, 2018). Estas substâncias agem reduzindo a tensão de deformação dos filmes, densidade e viscosidade ao mesmo tempo que aumentam a flexibilidade, resistência à fratura e a sua constante dielétrica. Outras propriedades que também podem ser alteradas pelo uso de plastificantes consistem na cristalinidade, propriedades ópticas, físicas e até a resistência à degradação (FELTON, 2013; VIEIRA et al., 2011). Em filmes a base de polímeros hidrofílicos, a utilização dos polióis apresentam-se como moléculas vantajosas, pois, são moléculas que apresentam estruturas propícias para ocupar espaços intermoleculares na matriz de polímeros hidrofílicos, reduzindo forças secundárias entre as cadeias. Entre os polióis mais utilizados em

polímeros hidrofílicos temos o glicerol, sorbitol, manitol, xilitol, além de monossacarídeos (SUDERMAN, ISA e SARBON, 2018; YANG et al., 2010). Assim, essas moléculas alteram a organização molecular tridimensional dos polímeros, formando ligações de hidrogênio com as cadeias reduzindo a energia necessária para a mobilidade das mesmas. O grau de plasticidade dos polímeros é muito dependente da estrutura química dos plastificantes, além da sua massa molecular e dos grupos funcionais presentes (VIEIRA et al., 2011).

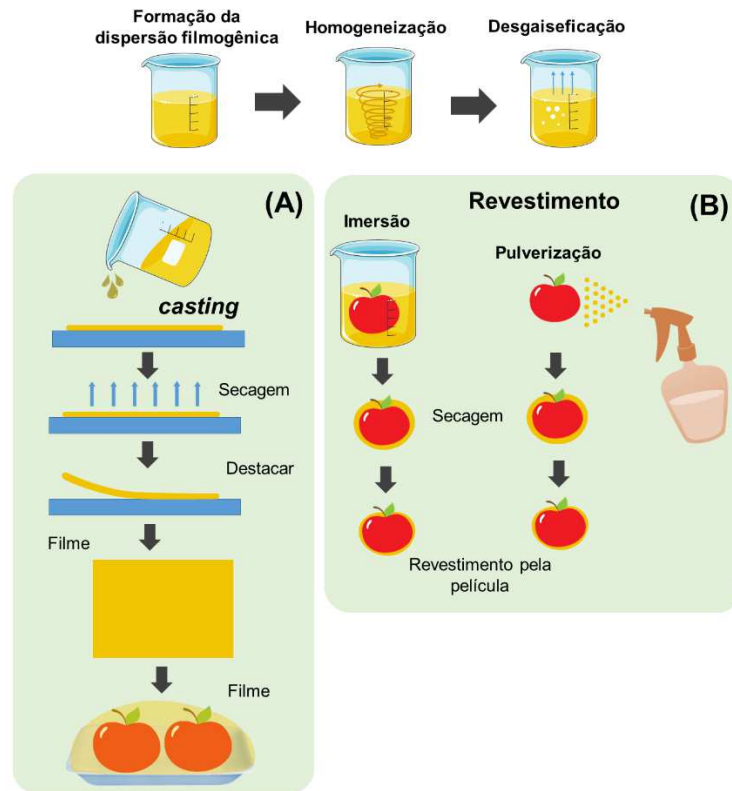
As películas plásticas podem ser produzidas através de alguns métodos como a extrusão, casting, entre outros. Estes métodos apresentam vantagens e desvantagens dependendo do material utilizado e da espessura que se deseja obter (PLACKETT, 2011). Os filmes e revestimentos comestíveis a serem aplicados em alimentos, sendo comestíveis ou não, possuem o seu modo de preparo e aplicação que irá depender da funcionalidade a qual se deseja. Os filmes são utilizados como películas de envolvimento nos alimentos, sendo considerado filme, quando apresenta espessura abaixo de 254 μm (CERQUEIRA, 2018). Os filmes podem ser produzidos através da dispersão ou solubilização do polímero em um solvente, sendo preferencialmente o uso da água ou etanol, pois estes apresentam maior grau alimentício (SALGADO et al., 2015).

Os revestimentos comestíveis são finas camadas diretamente aplicadas sobre produtos alimentícios, a partir da imersão do produto no revestimento líquido, enquanto que um filme comestível é aplicado separadamente sobre um substrato plano e posteriormente utilizado para proteção do alimento. A tecnologia de filmes e revestimentos comestíveis podem ser um meio de se reduzir a ação oxidativa aos alimentos, sendo que o principal mecanismo é a redução da permeabilidade a oxigênio, assim como possibilidade de incorporar agentes antioxidantes na matriz de revestimento (GANIARI, CHOULITOU DI e OREOPOULOU, 2017).

Na figura 7 observam-se os processos de formação de filmes e de revestimentos em frutas, onde apresenta-se a formação de filmes por *casting* (A) e o processo de formação dos revestimentos (B) através das técnicas de pulverização e de imersão. No processo de *casting* (A) o polímero, que será utilizado como matriz do filme, é dissolvido em um solvente adequado sob aquecimento ou apenas agitação à temperatura ambiente. Nesse processo outros aditivos que possam oferecer propriedades adicionais podem ser incorporados. Após o processo de homogeneização a dispersão é vertida sobre superfície onde será moldado e com a evaporação do solvente, obtém-se a película. Esta técnica é largamente utilizada em polímeros naturais, devido a não necessidade de utilização de elevadas temperaturas, e em alguns casos a não necessidade de aquecimento, ao mesmo tempo que os solventes utilizados como água e etanol,

apresentam baixas temperaturas de volatilização (CAMPOS, GERSCHENSON e FLORES, 2011; DOMÍNGUEZ et al., 2018).

Figura 7 - Métodos de preparo de filmes e revestimentos ativos para aplicação em frutas.



Fonte: Elaborado pelo autor a partir de Otoni et al., (2017).

O método de pulverização (B) é utilizado em dispersões de revestimento com baixa viscosidade e que possam ser submetidas a pressão em média de 60 a 80 psi. Dependendo da técnica de pulverização as gotículas e partículas podem apresentar tamanhos nanométricos, como na eletropulverização. Entre as demais técnicas de aplicação de revestimentos em alimentos, o método da imersão (B) possibilita a formação de películas de maior espessura, pois, permite o uso de dispersões de maior viscosidade, diferentemente da aspensão. A espessura destas películas está relacionada com a viscosidade, densidade e tensão superficial das dispersões filmogênicas. Esta técnica é bastante utilizada para formação de revestimentos em frutas, vegetais e produtos de origem animal e consiste na imersão direta do produto no polímero solubilizado, podendo ser realizado uma única imersão ou imersão em camadas (TAVASSOLI-KAFRANI, SHEKARCHIZADEH e MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016).

3.2.2 Revestimentos comestíveis aplicados a frutos minimamente processados

Frutos climatéricos apresentam rápido amadurecimento após a colheita, o que resulta em substanciais perdas da produção após a colheita e ao longo do transporte e armazenamento. A crescente demanda por alimentos *in natura*, incentiva o consumo de frutas frescas e saudáveis e a comercialização de frutas minimamente processadas vem crescendo ao longo dos anos devido a necessidade de praticidade exigida pelos consumidores que encontram cada vez menos tempo diante da correria do dia-a-dia (SOTHORNVIT e RODSAMRAN, 2008).

Entretanto frutas minimamente processadas estão sujeitas mais facilmente a alterações na textura, sabor, cor, firmeza e aroma que podem comprometer a sua vida útil e consequentemente a aceitação do produto. O processamento mínimo de frutas também ocasiona uma elevada perda de água, além de maior propensão a infecções microbianas, escurecimento da superfície e da elevação do processo respiratório e das taxas de etileno (HASSAN et al., 2018). O processo oxidativo em alimentos constitui um dos mecanismos mais frequentes de deterioração e diminuição da vida útil dos alimentos, ocasionando a perda de nutrientes, alteração do sabor e produzindo toxinas que podem representar um problema ao consumidor final (KIM et al 2017).

Embora o prazo de validade possa ser melhorado com o armazenamento a baixas temperaturas, ao longo dos anos, pesquisas vem sendo elaboradas com o objetivo de prolongar a vida útil deste tipo de produto em crescimento no mercado. Uma abordagem para inibir a perda de qualidade do produto, minimamente processado é através da redução do ambiente oxidativo e da atuação de enzimas responsáveis pelo escurecimento da superfície das frutas (ROBLES-SÁNCHEZ et al., 2009; WAGHMARE e ANNAPURE, 2013).

A utilização de revestimentos comestíveis como uma opção de proteção de frutas minimamente processadas, ganha importância a partir da baixa toxicidade e biocompatibilidade apresentada por muitos biopolímeros utilizados em revestimentos. Além disso o uso de revestimentos comestíveis possibilita a redução das taxas de respiração, sendo umas das principais responsáveis por danos em frutas minimamente processadas, diminuindo assim, sua vida de prateleira em comparação aos demais vegetais. Os filmes e revestimentos representam uma barreira parcialmente permeável a umidade e gases, corroborando assim com a redução da perda de água e taxa respiratórias, além de reações de oxidação (HASSAN et al., 2018). Os revestimentos também podem ser utilizados como carreadores de ativos que acrescentem propriedades benéficas de conservação do produto. A utilização de agentes antimicrobianos e

antioxidantes vem sendo largamente estudados e em especial como aditivos de fontes naturais, como os extratos vegetais que apresentam altas concentrações de componentes fenólicos com ação antioxidante e antimicrobiana (MIR et al., 2018; TAPPI et al., 2017).

Em frutas minimamente processadas a aplicação de revestimentos encontra ainda algumas dificuldades devido as propriedades hidrofílicas da superfície do fruto processado. Para garantir uma boa aplicação do revestimento é comumente utilizada a aplicação de multicamadas de filmes, de forma que as camadas possam estar unidas fisicamente ou quimicamente (TAVASSOLI-KAFRANI, SHEKARCHIZADEH e MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016).

3.3. Extratos vegetais e metabólitos secundários como antioxidantes naturais aplicados em filmes e revestimentos comestíveis

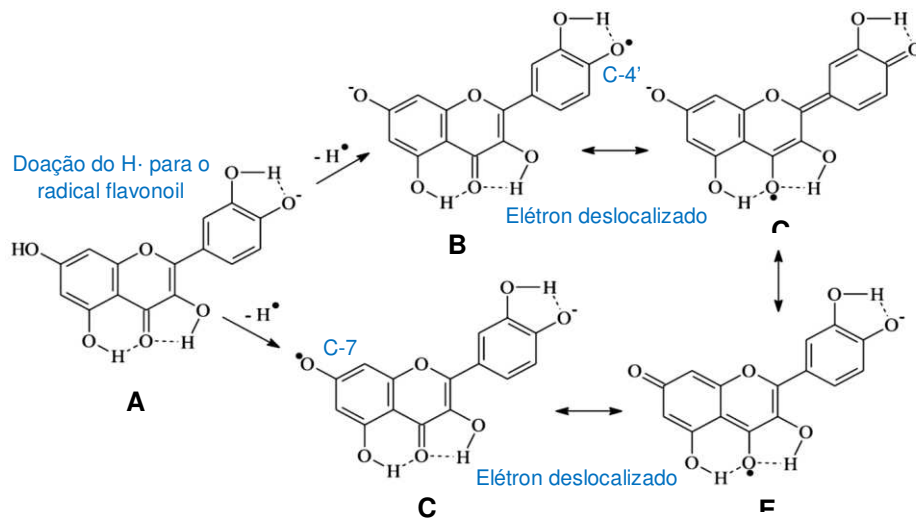
Sistemas antioxidantes inibem reações de oxidação em cadeia, ocasionados por espécies reativas de oxigênio, na forma de radicais livres e peróxidos. Diversas substâncias utilizadas como antioxidantes podem ter origem natural, como o ácido ascórbico e o β -caroteno, ou sintéticos, como o hidroxitolueno de butila (BHT) (KIM et al., 2015). Nos últimos anos o interesse na obtenção de bioativos obtidos a partir de diversas fontes botânicas tem crescido bastante como substitutos a compostos sintéticos, que podem exercer funções nocivas ao organismo, e dessa forma podem contribuir na prevenção de doenças humanas (NCIB et al., 2018).

As plantas são fontes ricas em compostos bioativos como metabólitos secundários, com ação antioxidante e outras importantes atividades biológicas, como anticarcinogênica, antiviral, anti-inflamatória, hepatoprotetora, dentre outras, sendo portanto, frequentemente utilizados na indústria farmacêutica e também alimentícia (NOREEN et al., 2017). As propriedades antioxidantes dos compostos fenólicos e flavonoides também tem atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores e consumidores devido os seus inúmeros benefícios à saúde humana, como anti-inflamatório e anti-tumoral (ALBAYRAK, ATASAGUN e AKSOY, 2017; HAN, YU e WANG, 2018).

Extratos vegetais contendo fitoquímicos com ação antioxidante, contendo fenólicos e flavonoides, podem ser utilizados para a eliminação de radicais livres, devido a ação redox das moléculas desses metabólitos (Figura 8), retardando danos oxidativos a biomoléculas, como lipídios, proteínas e ácidos nucleicos (ALBAYRAK, ATASAGUN e AKSOY, 2017; KAM et al., 2018). Nas plantas, os compostos fenólicos tem múltiplas funções como reguladores de

mecanismos de defesa contra predadores e agentes patogênicos, contra a radiação UV e demais condições adversas do meio, além de serem responsáveis pela cor, odor, sabor adstringente e estabilidade oxidativa dos alimentos (SANTOS et al., 2017a; RAHMAN, CAMARGO e SHAHIDI, 2017).

Figura 8 - Mecanismo de ação antioxidante de flavonoides e estabilização do radical flavonoil.



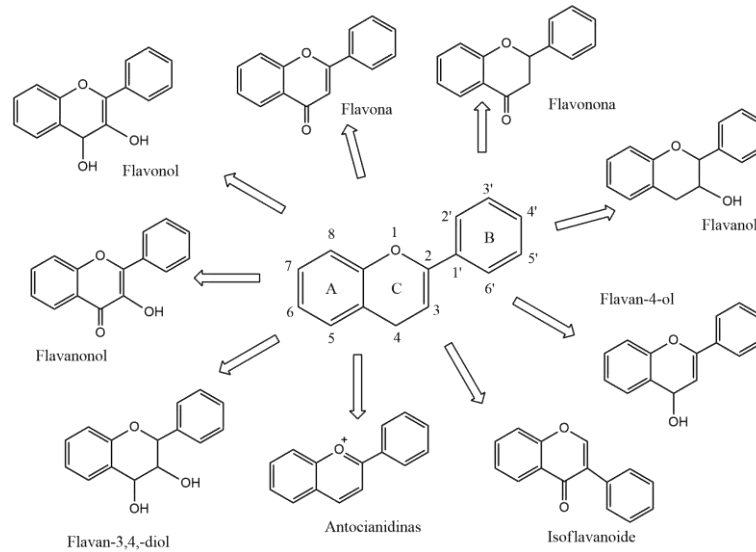
Fonte: Adaptado de Barreiros, David e David, (2006)

Os flavonoides são importantes compostos polifenólicos de origem vegetal e nos últimos anos essa classe de metabólitos secundários tem recebido atenção devido às suas características benéficas à saúde humana. A estrutura química básica dos flavonoides (Figura 9) corresponde a 3 anéis, na forma de C6-C3-C6, sendo dois anéis aromáticos (A e B) unidos por um anel heterocíclico, denominado de C. Modificações na estrutura básica dos flavonoides são responsáveis pelas diferentes classes de flavonoides (RAFFA et al., 2017; SANTOS et al., 2017b). Os flavonoides podem estar associados a açúcares, através de ligações C-glicosídicas ou O-glicosídicas. Os C-glicosídeos são menos comuns e apresentam uma ligação C-C estável à ação de hidrólise ácida, enquanto os O-glicosídeos possuem a ligação O-C suscetível à hidrólise ácida (FENG et al., 2016; SHAHIDI e AMBIGAIPALAN, 2015).

A obtenção de extratos naturais é comumente realizada por extrações do tipo sólido-líquido, como por exemplo a maceração e as variáveis do processo de extração são compostas pelo tipo e volume do solvente, tempo de extração, temperatura, massa da amostra de extração, agitação e método de separação final. Na extração de polifenóis, como os flavonoides e derivados, taninos, ácidos fenólicos simples, entre outros, são normalmente utilizados os solventes orgânicos (acetato de etila, acetona e álcoois) e a água, ou como partições em diferentes proporções. Os sistemas Soxhlet apresentam geralmente a desvantagem do uso de

alta temperatura e tempo prolongado, o que pode degradar compostos de interesse (VIEITEZ et al., 2018).

Figura 9 - Estrutura química básica de diferentes classes de flavonoides.



Fonte: Adaptado de Raffa et al. (2017)

A incorporação de extratos vegetais ricos em compostos antioxidantes, como os polifenóis, em filmes comestíveis e em materiais de revestimento possibilitam dessa forma um aumento da vida útil dos alimentos, protegendo-os contra a degradação oxidativa, além de oferecer propriedades, inclusive como agentes antimicrobianos (MOSTAFA et al., 2017; SHAHIDI e AMBIGAIPALAN, 2015; TAVASSOLI-KAFRANI, SHEKARCHIZADEH e MASOUDPOUR-BEHABADI, 2016). Os polifenóis, em especial os flavonoides apresentam características ideais para o sequestro de radicais livres, sendo antioxidantes mais eficientes que a vitamina C e E (BARREIROS, DAVID e DAVID, 2006). Além disso, o mecanismo natural de fotoproteção contra a radiação ultravioleta, realizado pelos compostos fenólicos nas plantas, vem se mostrando também promissor para a elaboração de sistemas de fotoproteção em embalagens ativas, pois a exposição à radiação UV pode ocasionar problemas em produtos com fotosensibilidade (CHEN et al., 2018; HAN, YU e WANG, 2018).

3.4. *Spondia purpurea*

O gênero *Spondia* pertence à família Anacardiaceae e é encontrado comumente em regiões tropicais da América do Sul, África e Ásia, sendo conhecidas cerca de 17 espécies, entretanto as espécies mais importantes comercialmente no Brasil são a seriguela (*Spondia*

purpurea), o cajá (*Spondia mombin*) e o umbu (*Spondia tuberosa*). A seriguela é uma drupa elipsóide, fruto carnudo e que contém apenas uma semente, com polpa de pouca espessura e de coloração amarela ou avermelhada quando em estágio final de maturação e que apresenta-se muito difundida na região do semiárido do nordeste brasileiro (BICAS et al., 2011; ALMEIDA et al., 2017; TIBURSKI, et al., 2011; OMENA et al. 2012).

Tabela 1 - Composição centesimal, de minerais e vitaminas em 100g de seriguela e percentual do valor diário (%VD) de referências de nutrientes.

Composição dos frutos da Seriguela (<i>Spondia purpurea</i>)			%VD (Adultos)
Umidade	(%)	78,7	-
Cinzas	(g)	0,7	-
Proteína	(g)	1,4	1,87
Lipídeo	(g)	0,4	0,73
Carboidrato	(g)	18,9	6,30
Cálcio	(mg)	27	2,70
Magnésio	(mg)	18	6,92
Manganês	(mg)	0,06	2,61
Fósforo	(mg)	19	2,71
Ferro	(mg)	0,4	2,86
Sódio	(mg)	2	0,08
Potássio	(mg)	248	7
Cobre	(mg)	0,12	0,01
Zinco	(mg)	0,5	7,14
Vitamina C	(mg)	27	60,00

Fonte: TACO (2011) e OMS (2013)

Os frutos são consumidos *in natura* ou então na forma de sucos, refrescos, licores, entre outros produtos. Na fase final de maturação contém aproximadamente 7% de açúcares redutores, 1% de amido, 0,7% de acidez titulável, pH de 3,5 e 1,73% a 3,24 % de pectinas (ALMEIDA, et al., 2011; VARGAS-SIMÓN, 2018). O fruto maduro apresenta ainda uma baixa quantidade de proteínas e lipídios, conforme a Tabela Brasileira de Composição de Alimentos (2011) e valores significativos de minerais, dentre eles, potássio, zinco, cálcio, sódio, magnésio, entre outros. O fruto em estágio de pré-maturação apresenta conteúdo elevado de amido, sendo perceptível um sabor amiláceo ao se ingerir a fruta fresca, diminuindo à medida que o fruto

entre em seu estágio final climatérico (CASTRO et al., 2014). Os valores de sólidos solúveis nos frutos chegam a aumentar de 7,70 °Brix (inicial) para até 15,70 °Brix (fase pós-climatérica) durante a maturação, indicando uma considerável conversão nos polissacarídeos complexos, como o amido, em moléculas mais simples (VARGAS-SIMÓN, 2018).

Figura 10 - Frutos da seriguela (*Spondia purpurea*) em fase pré-climatérica.



Fonte: Próprio autor, 2018.

O período de coleta dos frutos compreende nos meses de setembro a dezembro, sendo que, as frutas levam até 6 meses para completa formação. O epicarpo dos frutos em estágio pré-climatérico apresenta alteração na coloração, apresentando cor laranja, amarelado ou vermelho no pico do estágio até o estágio final de maturação, onde os índices de carotenoides aumentam e os teores de ácido ascórbico diminuem. A composição química dos frutos variam conforme os tipos de cultivares e o período de maturação que o fruto se encontra, sendo geralmente ricos em ácidos fenólicos, antocianidinas, catequinas e epicatequinas, além de outros compostos não voláteis e voláteis (VARGAS-SIMÓN, 2018).

4 METODOLOGIA

4.1 Isolamento, purificação e caracterização da matriz polimérica.

4.1.1 Isolamento, purificação e rendimento do amido de *Spondia purpurea*

Os frutos de seriguela foram coletados em fase de pré-maturação na microrregião do Sertão de Crateús, no município de Ararendá, estado do Ceará, situado a cerca de 333 km de Fortaleza. A extração foi realizada conforme adaptação de metodologia de Leonel et al. (2011). Inicialmente, os frutos foram higienizados, secos à temperatura ambiente e a massa total úmida dos frutos foi pesada (2.028 g). Em seguida, os caroços foram retirados manualmente com o auxílio de uma faca de aço inoxidável. Pesou-se a parte úmida (1.550 g), adicionou-se água destilada na proporção de 1:1 (v/v) e foi homogeneizada durante 5 minutos em moinho de facas até se obter um aspecto uniforme. Essa polpa foi filtrada em malha 100% algodão, sendo o resíduo na malha lavada com água destilada para retirar o amido residual ainda retido na polpa.

A suspensão obtida na filtração foi deixada em repouso a 10 °C por 12 h. Após a decantação, o sobrenadante foi retirado por sifonação e descartado. O precipitado obtido foi suspenso em água destilada em proporção de 1:3 (v/v) e deixado a decantar à 10 °C por 12 h. Repetiu-se esse processo duas vezes até a ausência de pigmentos solúveis em água. O precipitado final foi adicionado de etanol 96% proporção de 1:3 (v/v), submetido à agitação por 30 min e deixado em repouso por uma hora. O sobrenadante foi descartado e o precipitado suspenso novamente em etanol 96%. Esse procedimento foi realizado por 3 vezes até o desaparecimento da coloração amarela relativa a presença de pigmentos. O amido extraído foi seco em estufa à 40 °C por 24 h, pesado (288 g) e calculado o rendimento conforme a equação abaixo:

$$MA (\%) = 100 \times \left[\frac{AE}{PS} \right] \quad (1)$$

Sendo que MA é o percentual em massa obtido ao final processo de extração e purificação, AE é a massa seca em gramas do amido extraído e PS é a massa úmida em gramas da polpa de *S. purpurea*.

4.1.2 Caracterização do amido de *Spondia purpurea*

4.1.2.1 Análise elementar e composição centesimal

A composição e quantificação dos elementos químicos (carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre) presentes nas amostras de amido nativo de seriguela (ANS) foi obtido através da técnica de análise elementar realizado em um equipamento CHNS 2400 Analyzer (Perkin-Elmer). Os teores de umidade, lipídios, proteínas, cinzas e amilose para a amostra de ANS foram determinados pelos métodos descritos em *Approved Methods of the American Association of Cereal Chemists* (AACC, 1997).

O percentual de amilose aparente no ANS foi obtido conforme metodologia descrita no Método 61-03 da AACC (1997). Inicialmente preparou-se as soluções necessárias, de hidróxido de sódio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e uma solução stock de iodo-iodeto de potássio (0.2% I_2 e 2.0% KI). Pesou-se 100 mg de ANS e solubilizou-se em 1,0 mL de etanol e 9,0 mL de solução de NaOH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, em seguida aqueceu-se em banho de água à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min, e deixou-se em repouso por 2h. Após transferiu-se para um balão volumétrico 100 mL e acrescentou-se 1,0 mL da solução de ácido acético $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, 2,0 mL da solução de iodo-iodeto de potássio e completou-se o volume com água destilada. As soluções foram acondicionadas sob ausência de luz por 30 min e lidas a absorvância em 620 nm. Os valores de absorvância obtidas para as soluções de ANS (em triplicata) foram inseridas na equação de reta ($y = 0,0434x - 0,0002$) obtida a partir da curva de calibração ($R^2 = 0,999$) construída com amilose de batata (Sigma-Aldrich) nas concentrações de 0,004 - 0,020 mg mL^{-1} nas mesmas condições e lidas suas absorvâncias a 620 nm.

4.1.2.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A amostra de ANS foi caracterizada estruturalmente através das técnicas de Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) e Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogênio (^1H) e carbono (^{13}C). Os espectros de infravermelho foram realizados em espectrômetro Modelo 16 PC (Perkin Elmer) em pastilhas de KBr, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.1.2.3 Ressonância Magnética Nuclear do ^1H e ^{13}C

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (600 MHz; 150MHz) pertencente ao Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais (LMQPN) da Embrapa Agroindústria Tropical. A amostra de ANS (20 mg) foi preparada em DMSO- d_6 (500 μL) e seu espectro unidimensional obtido a 60 °C com 256 scans para o ^1H e 4K para o ^{13}C . O processamento dos espectros foi realizado no software *ACD Spectrus Processor*.

A partir dos valores das integrais dos sinais dos hidrogênios dos carbonos anoméricos referentes às ligações glicosídicas α (1-4) e α (1-6) é possível calcular o grau de ramificação para o amido utilizando a seguinte equação, conforme proposto por Tizzotti et al., (2011):

$$GR (\%) = \frac{I_{\alpha (1,6)}}{I_{\alpha (1,4)} + I_{\alpha (1,6)}} 100 \quad (2)$$

4.1.2.4 Dispersão de Raios-X (DRX)

As medidas de DRX da amostra de ANS foi realizada no Laboratório de Raios-X, no Departamento de Física (UFC), empregando o difratômetro de raios-X modelo D8 Advance (Bruker) que emite radiação $K\alpha_1$ do Cu ($\lambda = 0,154$ nm), sob corrente de 40 mA e tensão de aceleração de 40 kV na geometria de Bragg Brentano, na faixa de 5° a 40° na escala de 2θ , com velocidade de 0,45 °/min. O grau de cristalinidade das amostras pode ser medido através da seguinte equação utilizando o software *Origin 8.0* para o cálculo da área cristalina e amorfa conforme proposto com Hayakawa et al., (1997).

$$\% \text{ Cristalinidade} = \frac{\text{Área dos picos}}{\text{Área dos picos} + \text{Área da região amorfa}} 100\% \quad (3)$$

4.1.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Inicialmente a amostra foi colocada sobre fita adesiva de carbono, aderida a um disco metálico e este levado a um metalizador Quorum, modelo Q150T ES, para aplicação de uma camada de ouro com 20 nm de espessura e posterior observação em microscópio eletrônico. A visualização dos grânulos de ANS foi realizada em microscópio eletrônico de varredura, modelo Quanta 450-FEG (FEI) a 10kV, com aumentos de 500, 1000, 2000 e 4000x na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

4.1.2.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A técnica de Cromatografia de Permeação em Gel foi utilizada para verificar dentre outros fatores possíveis, a massa molecular média e a polidispersividade na amostra de ANS. As amostras foram preparadas na concentração de 1 mg mL^{-1} (0,1 % m/v), solubilizadas sob agitação constante (amostra de ANS foi também aquecidas a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ para solubilizar) e após foram filtradas em membrana Milipore® $0,45 \text{ }\mu\text{m}$. As análises por Cromatografia de Permeação em Gel para a amostra ANS foram realizadas em um cromatógrafo SHIMADZU LC-10AD com detector de índice de refração RID-10A a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. A coluna utilizada possui como características: PolySEp-GFC linear $7,8 \times 300 \text{ mm}$, fase móvel de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a temperatura ambiente, fluxo de $0,8 \text{ mL min}^{-1}$, tempo de fluxo de 40 min e o volume de amostra injetada foi de $20 \text{ }\mu\text{L}$. Para a determinação das massas molares da amostra analisada utilizou-se padrões de pululanas (Shodex Denko®) (MM de $5,9 \times 10^3$ a $7,88 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$).

4.1.2.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica da amostra foi realizada em módulo termogravimétrico DTG modelo STA 6000 (PerkinElmer), no Laboratório de Tecnologia da Biomassa, pertencente à Embrapa Agroindústria Tropical de Fortaleza. A medida termogravimétrica para a amostra de ANS (14,45 mg), foi realizada em suporte de alumínio, com uma razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em intervalo de 25 a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de $40,0 \text{ mL min}^{-1}$ e utilizando índium como material de referência.

4.1.2.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A curva de DSC da amostra ANS foram obtidas em equipamento modelo Q20 V24.9 Build 121, pertencente ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa, na Embrapa Agroindústria Tropical de Fortaleza. Para o DSC do ANS, a faixa de temperatura utilizada foi de -50 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$, sob atmosfera de nitrogênio, sob fluxo de $20,0 \text{ mL min}^{-1}$ e a rampa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.2 Obtenção e caracterização dos extratos hidroalcoólicos do caule de *Spondia purpurea*

4.2.1 Coleta e extração das amostras vegetais

As cascas do caule de *Spondia purpurea* foram coletadas no município de Ararendá, Ceará. As amostras foram retiradas, lavadas, secas a 18 °C por 4 dias e processadas em moinho de facas. O método de extração utilizado neste trabalho foi o de maceração conforme adaptação da metodologia de Hamdi et al. (2017) sob agitação constante, onde uma porção do material triturado foi suspenso em uma partição etanol/água na proporção (7:3) e agitado durante 48 h. Após a suspensão foi filtrada à vácuo, concentrada por rotaevaporação a 40 °C e a água retirada por liofilização.

4.2.2 Cromatografia de ultra performance acoplada a espectrometria de massas de alta resolução (UPLC-QTOF-MS^E)

Uma amostra de 10 mg do extrato hidroalcoólico foi solubilizada em 4 mL de uma solução de metanol e água deionizada (8:2) e homogeneizada em Vortex. Uma alíquota de 1 mL foi filtrada em filtro PTFE 0,22 µm e submetida a análise em um sistema Acquity UPLC (Waters), acoplado a um sistema de Quadrupolo / Tempo de Voo (QtoF, Waters) pertencente a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. As corridas cromatográficas foram realizadas em uma coluna Waters Acquity UPLC BEH (150 x 2,1 mm, 1,7 µm), temperatura fixa de 40 °C, fases móveis água com 0,1% de ácido fórmico (A) e acetonitrila com 0,1% de ácido fórmico (B), gradiente variando de 2% a 95% B (15 min), fluxo de 0,4 mL.min⁻¹ e volume de injeção de 5 µl.

O modo ESI foi adquirido na faixa de 110-1180 Da, temperatura da fonte fixa de 120 °C, temperatura de dessolvatação 350 °C, fluxo do gás dessolvatação de 500 L / h e voltagem do capilar de 3,2 kV. Leucina encefalina foi utilizada como *lock mass*. O modo de aquisição foi MS^E. O instrumento foi controlado pelo software *Masslynx 4.1* (Waters Corporation).

O processamento dos dados obtidos da análise por UPLC-QTOF-MS^E foi realizado através do software *MassLynx* versão 4.1. As fórmulas moleculares possíveis para cada valor de massa observada a partir do cromatograma foram obtidas através da ferramenta *Elemental Composition* do *MassLynx*, levando-se em consideração apenas os elementos C, H e O com tolerância de 10 ppm. O valor da fórmula molecular (modo negativo) obtido foi corrigido inserindo-se um hidrogênio e posteriormente feito a pesquisa na literatura para a identificação do possível composto em bancos de dados de espectro de massas como o *Human Metabolome*

Database, PubChem além de trabalhos similares em outros gêneros da família *Anacardiaceae* e em sites como o *Scifinder, Science direct, Scopus, e Acs publication*.

4.2.3 Determinação de fenólicos totais

O teor de fenólicos totais do extrato hidroalcoólico foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu, que utiliza como padrão o ácido gálico, descrito por Albayrak, Atasagun e Aksoy (2017). Foi preparado uma solução inicial do extrato hidroalcoólico (1 mg mL^{-1}), retirada uma alíquota de 0,025 mL e diluída para 0,5 mL em um tubo de ensaio. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL do reagente Folin-Ciocalteu (previamente diluído em água deionizada a 1:3), 1,0 mL de solução saturada de Na_2CO_3 e 1,0 mL de água destilada. Os tubos de ensaio foram agitados em Vortex para homogeneização e deixados em repouso fora do alcance da luz, por 30 minutos. A leitura foi realizada em espectrofotômetro UV-1800 (Shimadzu) a 700 nm, usando como referência uma curva padrão de ácido gálico de $10\text{-}50 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$ ($R^2 = 0,9995$). Os resultados em triplicata foram expressos em mg de ácido gálico $\times 100 \text{ g}^{-1}$ de extrato.

4.2.4 Ensaio de atividade antioxidante por DPPH•

A atividade de eliminação de radicais livres do extrato hidroalcoólico foi avaliado em comparação com o ácido ascórbico (antioxidante natural) e do BHT (antioxidante sintético) pelo método de eliminação de radicais por DPPH• relatado por Silva et al., (2016). Foram preparadas soluções de extrato em etanol nas concentrações de 5 - $250 \text{ } \mu\text{g mL}^{-1}$. Foi adicionado 1,0 mL de DPPH• e 0,3 mM de etanol em 2,5 mL de cada solução, mantidas na ausência da luz por 30 min. A leitura das amostras foram realizadas em espectrômetro UV-Vis a 518 nm. O branco utilizado foi o etanol. A inibição de radicais livres de DPPH• em porcentagem foi calculada utilizando a seguinte equação:

$$\% \text{ Inibição de DPPH} = \frac{\text{Abs DPPH} \cdot - \text{Abs Amostra}}{\text{Abs DPPH}} 100 \quad (4)$$

4.2.5 Atividade antimicrobiana

As concentrações de inibição mínima (CIM) dos compostos fenólicos do extrato hidroalcoólico contra *Listeria monocytogenes* (ATCC 19115), *Salmonella entérica* (IAL 1132), *Staphylococcus aureus* (ATTC 27664) e *Escherichia coli* (ATCC 25922) foram determinados conforme metodologia de Brandt et al. (2010). Cada extrato foi dissolvido em 1 mL de água estéril e filtrado em filtro de PTFE $0,22 \text{ } \mu\text{m}$. A concentração final das soluções

antimicrobianas foi ajustada para se obter concentrações 10, 20, 25 e 30 mg.mL⁻¹ do extrato em água estéril.

Para cada microrganismo estudado, foi preparada uma suspensão bacteriana a 10⁵ UFC mL⁻¹ em caldo TSB estéril, ativado anteriormente em processo de suspensão em TSB e incubado em estufa bacteriológica a 35 °C por 24 horas. Os ensaios foram realizados transferindo-se alíquotas de 100 µL da solução antimicrobiana e 100 µL do inóculo e transferidas para uma microplaca Elisa de 96 poços. Os ensaios foram realizados em quadruplicata para cada microrganismo e o controle positivo foi realizado com a cultura do microrganismo em água estéril e o controle negativo foi realizado a partir solução do extrato juntamente com o meio de cultura TSB. Em seguida, a microplaca foi submetida a leitura em espectrofotômetro UV-Vis a 630 nm e inoculada no próprio equipamento por 24 h, sendo então realizada nova leitura.

As amostras que apresentaram diferença entre as leituras menor que 0,05 de absorbância foram consideradas como tendo ação inibitória mínima. A confirmação da CIM e concentração bactericida mínima (CBM) foi realizada retirando-se alíquotas de 0,1mL dos poços referentes à concentração mínima e concentração máxima, plaqueadas em ágar TSA-YE, as quais foram novamente incubadas a 37 °C por um período de 24 horas. Após o período de inoculação, a ausência de crescimento de microrganismos testados indica a CBM.

4.3 Desenvolvimento e caracterização dos filmes de amido e bioativos fenólicos de *Spondia purpurea*

4.3.1 Planejamento experimental para desenvolvimento dos filmes ativos

O planejamento experimental foi realizado analisando como variável a concentração do ativo fenólico de *S. purpurea*, de 0 a 20% em relação à massa da matriz polimérica de amido extraído dos frutos da mesma espécie vegetal. As soluções filmogênicas foram aplicadas na produção de filmes ativos e também como revestimento em mangas minimamente processadas. As formulações dos filmes variando a concentração do ativo fenólico, e com concentração fixa de glicerol a 30% em relação à massa da matriz polimérica, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Proporção do ativo fenólico em relação à massa da matriz polimérica na solução filmogênica com glicerol como plastificante fixo a 30% (m/m_{MP}).

Formulações	Solução Filmogênica	
	Matriz Polimérica (%m/SF)	Aditivo (%m/m _{MP}) EHCS (7:3)
C	2,5	0
F5%	2,5	5
F10%	2,5	10
F15%	2,5	15
F20%	2,5	20

MP – Matriz polimérica SF – Solução filmogênica Plastificante: glicerol, 30% m/m_{MP}
 EHCS - Extrato Hidroalcoólico do caule de seriguela
 Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

4.3.2 Preparação das dispersões filmogênicas

As formulações das misturas para os quatro tratamentos e o controle foram preparadas inicialmente dissolvendo as proporções estabelecidas do ANS separadamente em 10 mL de água sob agitação constante. A dispersão filmogênica foi preparada utilizando 7,5 g (2,5%) da matriz polimérica em 300 mL de água previamente aquecida (até 90 °C), adicionando glicerol como plastificante (30% sobre a massa da matriz polimérica). A mistura foi mantida sob agitação constante de 400 rpm, à 90 °C por 30 min. Em seguida, a temperatura foi reduzida para 50 °C, adicionado o ativo fenólico e foi deixado sob agitação constante por 15 min. Após ocorrido o processo de gelatinização do amido e solubilização do ativo fenólico, a solução foi homogeneizada em UltraTurrax T-50 (Ika) por 10 min a 4000 rpm e submetida a sonicação em banho ultrassônico (Modelo Unique USC 1400) por 5 min. A dispersão filmogênica foi submetida ao processo de degaseificação sob vácuo (Marconi, Modelo MA 057/1) para eliminar as bolhas de ar dispersas na solução. Os filmes foram produzidos por *casting*, onde as dispersões filmogênicas foram vertidas em um recipiente de fundo plano previamente revestido com filme de poliéster Mylar® para facilitar a retirada do filme após a secagem. A secagem do filme foi realizada em ambiente com temperatura controlada a 25 °C e umidade de 50% por um período de aproximadamente 48 h.

Antes da caracterização dos filmes ativos, as amostras foram acondicionadas por no mínimo 24 horas a 25 °C em dessecadores contendo solução saturada de nitrato de cálcio tetrahidratado, de forma a manter a umidade relativa constante em torno de 50%.

4.3.3 Caracterização dos filmes ativos

4.3.3.1 Espessura e umidade dos filmes ativos

A espessura dos filmes foi determinada calculando a média de 12 medições realizadas para cada filme através de medidor AKROM, KR1250. O teor de umidade dos filmes foi calculado utilizando balança de infravermelho Marte modelo ID50 a 105 °C. Pesou-se 1g de amostra de filmes e as massas inicial e final foram registradas, sendo em seguida calculado o percentual de umidade presente nessas amostras. Esta análise foi realizada em duplicata para cada filme nos tratamentos de F0%, F5%, F10%, F15% e F20%.

4.3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV das amostras foram realizadas em um Quanta-450 FEG (FEI) a 10kV em *stubs* sobre um adesivo de carbono, na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará. As amostras foram metalizadas em um equipamento Q150T ES (Quorum) com aplicação de uma camada de ouro (20 nm). As imagens foram obtidas em microscópio eletrônico em 500, 1.000, 2.000, 5.000 e 10.000x.

4.3.3.3 Opacidade

A determinação de opacidade das amostras dos filmes foi realizada de acordo com método descrito por Irissin-mangata et al. (2001), onde foram cortados retângulos de 1 x 5 cm em duplicata e realizado a leitura em espectrofotômetro (UV-vis Shimadzu – módulo para amostras sólidas ISR-2200) pertencente ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa, na Embrapa Agroindústria Tropical de Fortaleza. Realizou-se a varredura de 400 a 800 nm, sendo a opacidade determinada por integração da área sob a curva da absorbância versus comprimento de onda, com o uso do método trapezoidal e expressa como unidade de absorbância x nanômetro (A nm) por unidade de espessura (mm).

4.3.3.4 Análises Mecânicas

As propriedades mecânicas foram realizadas em corpos de prova (cinco replicatas por filme) obtidos em prensa estampadora Ceast nas dimensões 125 mm x 12,5 mm, acondicionados por 48h em ambiente com temperatura e umidade relativa controladas (25 ± 1

°C e $50 \pm 5\%$) baseado no método D882-01 (ASTM, 2001), usando um Emic DL-3000 Universal Testing Machine com célula de carga Trd 19 de 100 N, separação inicial entre as garras de 100 mm e velocidade de deformação de $12,5 \text{ mm min}^{-1}$.

4.3.3.5 Permeabilidade ao Vapor de Água - PVA

A determinação da PVA foi realizada com base no método E96-00 (ASTM, 2000) a 25 °C , usando sílica gel como dessecante em dessecador vertical Arsec DCV040, e 2 mL de água dentro das células de permeação de 2,4 cm de diâmetro. Foram realizadas 8 pesagens ao longo de cerca de 12 h, com intervalo mínimo de 1 hora entre as pesagens.

4.3.3.6 Matéria Insolúvel (MI)

A solubilidade em água dos filmes foi definida como a quantidade de matéria seca solubilizada após 24 horas de imersão em água, e medida de acordo com Pena-Serna e Lopes-Filho (2013). Os filmes foram cortados em discos de 2 cm de diâmetro, em quadruplicata, e secos em estufa a 105 °C por 24 h, pesados (massa inicial, m_i) e imersos em 50 mL de água destilada a $25 \pm 1 \text{ °C}$ por 24 h sob agitação em shaker orbital (MA-410, Marconi, Brazil) a 76 rpm. Após a imersão, os discos foram retirados secos em estufa a 105 °C até 3 pesagens consecutivas com peso constante e acondicionados por 1h em dessecador antes da pesagem final (massa final, m_f), de forma a determinar o peso de matéria seca que não foi solubilizado em água. O teor de matéria insolúvel foi definido pela seguinte equação:

$$MI = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (5)$$

4.3.3.7 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) – ATR

Os espectros de FT-IR das amostras dos filmes e componentes do filme foram obtidos em espectrômetro 620-IR (Varian) no modo de reflexão total atenuada (ATR) com cristal de seleneto. A varredura foi realizada no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3.3.8 Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

Cerca de 4 mg de uma amostra de filme (triturada) é pesada em panela de alumínio, posteriormente selada hermeticamente. A análise foi realizada em equipamento modelo Q20

V24.9 Build 121, pertencente ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa, na Embrapa Agroindústria Tropical de Fortaleza. As condições utilizadas foram: atmosfera de nitrogênio com vazão de 30 mL min^{-1} , rampa de aquecimento de -40 a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

4.3.4 Aplicação dos filmes como revestimento em manga minimamente processada (MMP)

4.3.4.1 Preparo das dispersões filmogênicas

As dispersões filmogênicas para o revestimento foram preparados conforme descrito na seção 4.3.2, com exceção do processo de degaseificação. Foram preparados 600 mL das dispersões filmogênicas, variando o teor de ativos fenólicos de cada tratamento, e estas foram armazenadas em frascos scotch previamente esterilizados, vedados e acondicionadas sob refrigeração à $8^\circ \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ até a sua utilização do dia posterior.

4.3.4.2 Obtenção dos frutos e processamento das amostras de MMP para revestimento

As mangas da variedade “Tommy Atkins” in natura foram adquiridas em mercado local (CEASA, Ceará) de um mesmo lote, sendo comprado cerca de 30 Kg dessas frutas. Os frutos foram escolhidos de acordo com o estágio de maturação e a coloração, entre amarelo a vermelho, e ausência de defeitos e doenças aparentes. Após a escolha foram acondicionados em caixas plásticas forradas com espuma para evitar danos mecânicos aos frutos e em seguida foram transportados imediatamente para o Laboratório de Pós-Colheita da Embrapa Agroindústria Tropical, onde foram higienizadas com água, secas e armazenadas em câmara fria a $18 \text{ }^\circ\text{C}$ e 88% de umidade relativa.

O processamento dos frutos foi realizado em câmara fria ($12 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$) do Laboratório de Pós-Colheita da Embrapa Agroindústria Tropical - Fortaleza-CE. Antes do processamento, todos os utensílios e o ambiente foram previamente higienizados com água clorada 2% (Adhechlor[®]). O manuseio dos frutos e utensílios foi realizado por meio de luvas e máscaras ao longo do processamento. Os frutos foram inicialmente pesados, obtendo-se uma massa média de $456,9 \pm 41,8 \text{ g}$ por fruto.

Os frutos foram descascados com o auxílio de uma faca de inox e em seguida a polpa retirada do caroço, na forma de fatias. As fatias laterais foram então cortadas em cubos com aproximadamente 2,5 cm de largura e de altura, e irregularidades foram acertadas com a faca a fim de manter a uniformidade dos cubos de manga. Os cubos foram sanitizados através

da imersão dos mesmos em uma solução de hipoclorito de sódio 2% por 5 min e após os cubos foram retirados e imersos em água com fluxo contínuo por mais 5 min, sendo em seguida secos sobre uma malha, para escoamento do excesso de água.

Figura 11 – Aparência das mangas Tommy Atkins utilizadas no experimento de processamento e revestimento com solução filmogênica de amido e ativos fenólicos de *Spondia purpurea*.



Fonte: Próprio autor, 2018.

Foram avaliados 05 tratamentos de revestimento para os cubos de manga, sendo os revestimentos realizados apenas com a dispersão filmogênica de amido (F0%) e as formulações com os diferentes teores de ativo fenólico (F5%, F10%, F15% e F20%) e estas formulações comparadas ao controle (C), que consistiu em cubos de manga sem nenhum revestimento.

Os cubos de manga foram inicialmente separados nas bandejas de isopor em numero de 10 a 12 cubos que corresponde a massa média de 100 - 150 g por bandeja, e em seguida o conjunto de amostras de cada tratamento recebeu o revestimento com as soluções filmogênicas preparadas anteriormente. No processo de revestimento os cubos de manga foram mergulhados em 600 mL de solução filmogênica por 2 min e após retirados e colocados sob uma malha de nylon para a drenagem do excesso de solução filmogênica. Em seguida os cubos foram acondicionados em bandejas de isopor, identificados e envoltos por filmes PVC . Foram preparadas bandejas com amostras de manga minimamente processadas em triplicata para cada um dos tratamentos (F0%, F5%, F10%, F15% e F20%) nos tempos de análise de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 dias. As bandejas foram acondicionadas em câmara de refrigeração à 12 ± 1 °C e 88 ± 1 % de umidade do ar. As amostras foram analisadas a cada 2 dias, considerando o dia do processamento como tempo 0, em relação a parâmetros físicos e químicos ao longo do tempo do experimento.

Figura 12 – Drenagem dos cubos de manga após o revestimento com solução filmogênica de amido e ativos fenólicos de *Spondia purpurea*.



Fonte: Próprio autor, 2018.

4.3.4.3 Caracterização das amostras de MMP revestidas

A análise da qualidade das amostras de manga minimamente processada com e sem o revestimento, por dispersão filmogênica de amido e bioativos de *S. purpurea*, foram verificadas mediante a análise de parâmetros físicos como cor, sólidos solúveis e químicos como o teor de ácido ascórbico e polifenóis. As determinações foram realizadas nas amostras de manga “Tommy Atkins” após trituração e homogeneização em processador, seguindo então para as análises imediatas e após acondicionada à aproximadamente -10 °C em freezer. Todas as análises foram realizadas no Laboratório de Fisiologia e Pós-Colheita da Embrapa Agroindústria Tropical – Fortaleza-CE

4.3.4.3.1 Cor

A medição da cor dos cubos de manga foi realizada em cada tempo de análise (0, 2, 4, 6, 8 e 10 dias), diretamente sobre os cubos utilizando um colorímetro Konica Minolta (modelo CR-410). Os resultados de cor foram expressos de acordo com as coordenadas CIE – Lab como L* (luminosidade/brilho), C* (croma) e h* (ângulo hue).

4.3.4.3.2 Sólidos solúveis (SS)

A polpa foi processada e o conteúdo de sólidos solúveis (SS) foi medido através de um refratômetro digital (modelo PAL-1, Atago®), com compensação automática de temperatura

e os resultados expressos em °Brix, de acordo com a metodologia recomendada pela AOAC (1995).

4.3.4.3.3 Quantificação de Ácido ascórbico (Vitamina C)

Os teores de vitamina C na polpa processada dos frutos foram determinados pelo método de titulometria, utilizando a solução de DCFI (2,6-diclorofenol indofenol sódico) a 0,02 % como titulante, até a permanência de coloração rósea claro no titulado. A amostra a ser titulada foi preparada utilizando-se cerca de 1g de polpa diluída em 100 mL de solução de ácido oxálico 0,5 %, conforme metodologia de Strohecker e Henning (1967). Os resultados foram expressos em mg de ácido ascórbico 100 g⁻¹ de amostra.

4.3.5 *Análise estatística*

Todos os dados neste trabalho foram expressos como média ± desvio padrão a partir de medidas em duplicata ou triplicata. Demais análises para caracterização dos filmes obedeceram a quantidade específica de replicatas conforme norma adotada. Os dados obtidos a partir das repetições para análise de parâmetros físicos dos filmes desenvolvidos e das análises físico-químicas dos revestimentos, foram realizados realizados teste de variância ANOVA com teste de Tukey (p<0,05) utilizando o software Minitab® 18 para verificar a variação estatística entre os tratamentos dos filmes e tempos de análise, no estudo dos revestimentos em mangas minimamente processadas. No parâmetros físico-químicos dos revestimentos, como cor (L*, C* e h*), teor de ácido ascórbico e polifenóis extraíveis totais, para os dias 0, 2, 4, 6, 8 e 10, foram realizadas análises de regressão polinomial, na qual foram consideradas equações até o 3º grau (cúbica) e R² acima de 70%.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do Amido de *Spondia purpurea*

5.1.1 Rendimento e composição do amido de *Spondia purpurea*

As propriedades físicas, químicas e estruturais dos grânulos de amido estão relacionadas diretamente com a sua fonte botânica e o seu método de extração (ESTRADA-LEÓN et al., 2016). Neste trabalho utilizou-se água destilada como solvente extrator, o que possibilita a ausência de alterações estruturais do grânulo de amido, embora possa aumentar a quantidade de proteínas e lipídeos residuais, o que é reduzido quando se realiza uma extração alcalina (CARDOSO, SAMIOS e SILVEIRA, 2006; ZHANG et al., 2005).

O rendimento do ANS em relação a fruta úmida inteira com caroços foi de 11,78% e em relação a polpa da fruta foi de 15,42%. Na Tabela 3, são apresentados os valores médios da composição centesimal para o ANS.

Tabela 3 – Análise centesimal do amido de *Spondia purpurea*.

Amostra	Umidade (%)	Cinzas (%)	Amilose (%)
ANS	9,96±0,9	0,84±0,92	44,4±1,70

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

O amido de seriguela apresentou um elevado percentual de amilose aparente em sua constituição, o que pode tornar este amido industrialmente atraente devido as fortes propriedades de geleificação e estrutura helicoidal, úteis principalmente na composição de filmes biodegradáveis (CHEN et al., 2017). Os frutos de seriguela apresentam baixo teor de proteínas, cerca de 1,4% conforme NEPA (2011). Na análise elementar da amostra de ANS observou-se a ausência, ou um percentual abaixo da detecção do equipamento, de nitrogênio e enxofre. Sendo que a identificação de nitrogênio pode ser um indicativo da presença de proteínas residuais, o que pode indicar que a extração foi eficiente na eliminação de proteínas que pudessem estar presentes no mesocarpo dos frutos.

Tabela 4 – Constituintes elementares do amido de *Spondia purpurea*.

Amostra	Carbono (%)	Oxigênio (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)
ANS	38,59%	54,87%*	6,54%	AD	AD

AD – Abaixo do limite de detecção * Valor estimado a partir da diferença dos demais percentuais de outros constituintes.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

5.1.2 Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

As principais bandas observadas na região do Infravermelho entre 4000 e 400 cm^{-1} e seus respectivos grupos, encontrados neste trabalho, para a amostra ANS podem ser observadas em Tabela 5.

Tabela 5 – Principais bandas de infravermelho atribuídas a grupos funcionais conforme literatura para o amido de *S. purpurea*.

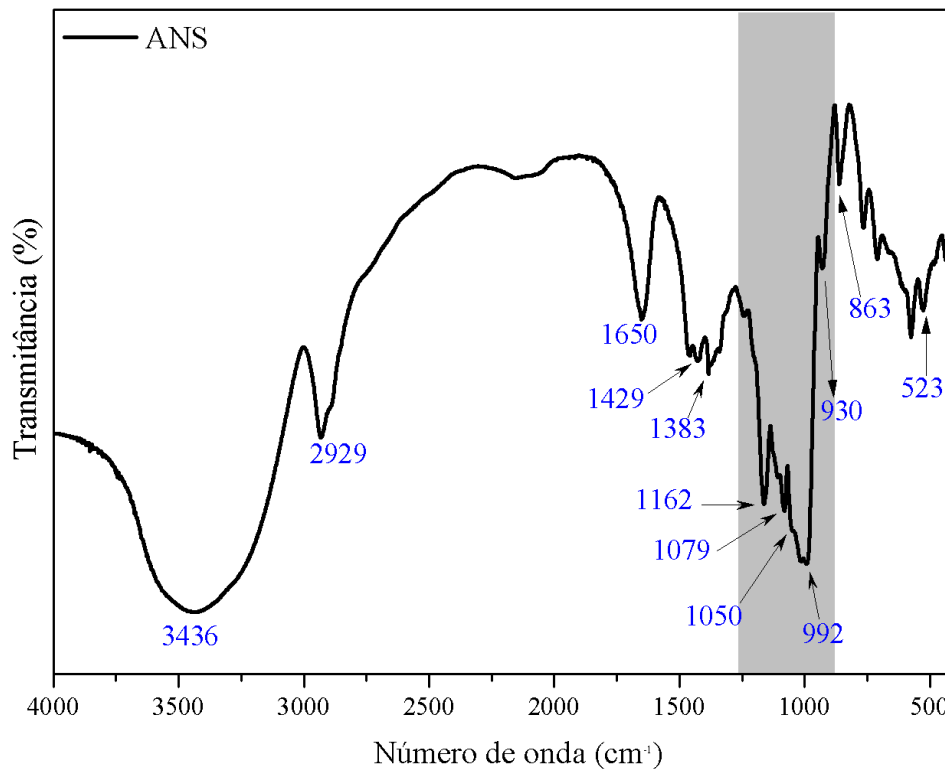
Atribuições	Nº de onda (cm^{-1}) ^{NT}	Referências
v (OH)	3434	(Hoyos-Leyva et al., 2017a)
v (CH)	2929	(Hoyos-Leyva et al., 2017a)
δ (OH) associado à H_2O	1650	(González-Cruz et al., 2017; (Zuo et al., 2017)
δ (COH)	1429	(Wiercigroch et al., 2017)
δ (CH) em amidos	1383	(González-Cruz et al., 2017)
v (COC), v (CC) da ligação glicosídica	1162	(Wiercigroch et al., 2017; Zuo et al., 2017)
Deformações no plano (COH)	1079	(Wiercigroch et al., 2017)
v (CO) de álcoois primários	1050	(Larkin, 2011)
v (CO) no éter da ligação glicosídica	992	(Wiercigroch et al., 2017)
ν_s (COC)	863	(Wiercigroch et al., 2017)
Deformações no plano (CCC) e (COC) no anel glicosídico	523 cm^{-1}	(Wiercigroch et al., 2017)

NT – Neste trabalho

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

O espectro de infravermelho para o amido de *Spondia purpurea* (Figura 13) mostrou bandas características deste polissacarídeo também comuns em diversos outros trabalhos na literatura utilizando outras fontes botânicas de maior amplitude comercial como *Manihot esculenta* (ZHANG et al., 2017), *Zea mays*, *Triticum spp.*, *Oryza spp.* *Solanum tuberosum* (KIZIL, IRUDAYARAJ e SEETHARAMAN, 2002).

Figura 13 – Espectro de infravermelho para o amido nativo de seriguela (*Spondia purpurea*) em pastilha de KBr.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

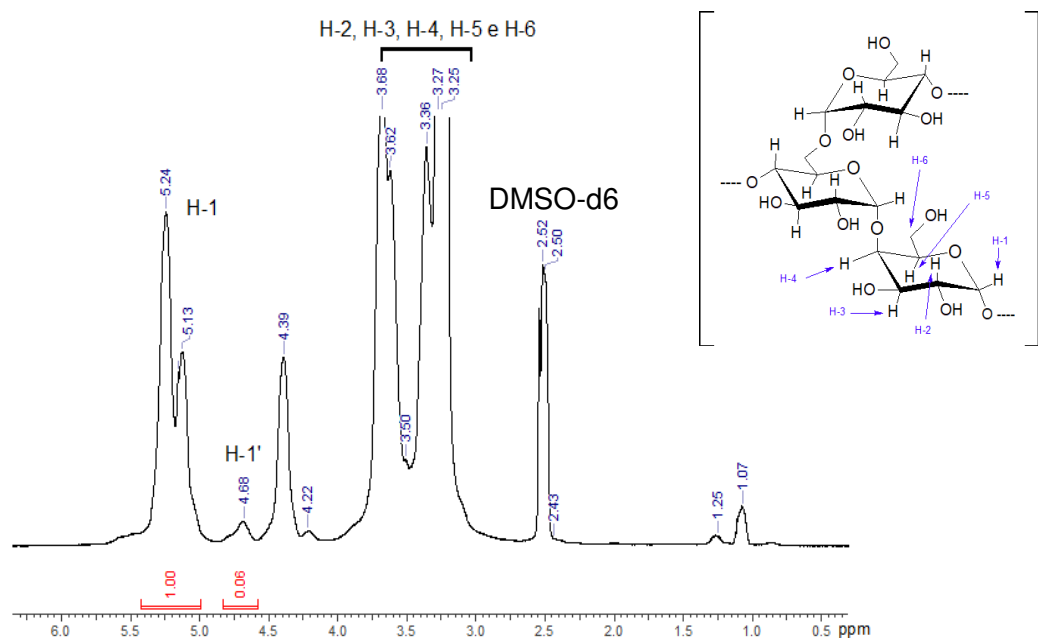
Na região do espectro de 2750 a 4000 cm^{-1} encontramos duas bandas, sendo uma intensa em 3436 cm^{-1} referente às ligações de hidrogênio de interações entre os grupos hidroxilas das cadeias de amilopectina e amilose, como também de água adsorvida no meio. A banda em 2929 cm^{-1} é característica de deformações axiais em ligações C–H de metilenos (CH_2) (TAN et al., 2017).

Na banda de 1650 cm^{-1} em espectros de infravermelho de amido são relacionados a deformações angulares de ligações O–H associados à moléculas de água adsorvidas em regiões amorfas do amido (GONZÁLEZ-CRUZ et al., 2017; KIZIL, IRUDAYARAJ e SEETHARAMAN, 2002; ZUO et al., 2017). A região de 1200 a 800 cm^{-1} é conhecida como “impressão digital” e no espectro do ANS encontrou-se os picos 1162, 1079, 1050, 992 e 863 cm^{-1} . Essas bandas são características de vibrações do anel piranosídico acopladas com estiramentos de ligações C–O e C–OH, dos grupos laterais, e também nas ligações glicosídicas (KIZIL, IRUDAYARAJ E SEETHARAMAN, 2002; WIERCIGROCH et al., 2017; ZHANG et al., 2017).

5.1.3 Análise do espectro de Ressonância Magnética Nuclear do ^1H para o amido de *Spondia purpurea*.

A Figura 14 exibe o espectro de Ressonância Magnética Nuclear para ^1H para o amido de *Spondia purpurea* em DMSO deuterado (2,5 ppm) e os seus respectivos picos e atribuições. Os picos característicos para a unidade D-glicose, monômero constituinte das moléculas de amilose e amilopectina, encontram-se entre 3,0-5,5 ppm, tendo os seguintes picos de deslocamento químico, H-2 em 3,27 ppm, H-4 em δ 3,36 ppm, H-6 em δ 3,50 ppm, H-5 em δ 3,62 ppm e para o H-3 em δ 3,68 ppm. Em δ 3,25 ppm observa-se um pico referente a água residual. Os picos relativos ao hidrogênio do carbono anomérico juntamente com hidrogênios das hidroxilas 2, 3 e 6 encontram-se no intervalo de 4,2 – 5,5 ppm, sendo que em δ 5,24 ppm temos o hidrogênio (H-1) do carbono anomérico da ligação α (1 - 4) e em δ 4,68 ppm para o hidrogênio (H-1') da ligação α (1 - 6) (SHI et al., 2014; ZARSKI et al., 2016).

Figura 14 – Espectro de RMN ^1H para o amido nativo de *Spondia purpurea*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

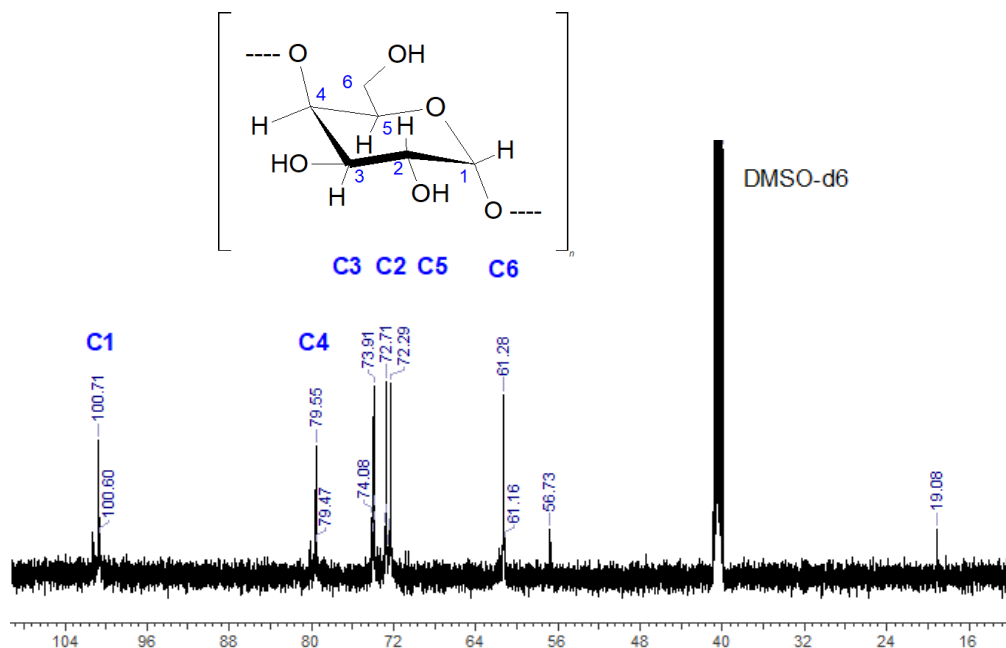
Para o amido nativo de *Spondia purpurea* o percentual de GR foi de 5,6 %, sendo que este valor depende da fonte vegetal e também das proporções entre amilose/amilopectina. Shi e colaboradores (2014) obtiveram valores de grau de ramificação para o amido de cinco variedades de ervilhas, lisas e rugosas, variando de 4,39% a 5,48%. No mesmo trabalho foi avaliado o grau de ramificação para amidos submetidos a tratamentos enzimáticos (β - amilase e transglucosidase), observou-se o aumento de até 16,67%, devido a porção de amilose ser mais

suscetível ao ataque enzimático, dessa forma a proporção de ligações α (1 - 6) aumenta. Os teores de GR para amidos nativos variam geralmente de 1 a 5 % aproximadamente, sendo menores para amidos com maior teor de amilose, tendo em vista que a amilose contribuem de forma mais significativa com ligações α (1 - 4), mas poucas ligações α (1 - 6) (SHI et al., 2014; TIZZOTTI et al., 2011).

5.1.4 Análise do espectro de Ressonância Magnética Nuclear do ^{13}C para o amido de *Spondia purpurea*.

O espectro de Ressonância Magnética Nuclear para o ^{13}C é mostrado na Figura 15, onde podemos observa a identificação dos seis carbonos do anel piranosídico da D-glicose.

Figura 15 – Espectro de RMN ^{13}C para o amido nativo de *Spondia purpurea*.



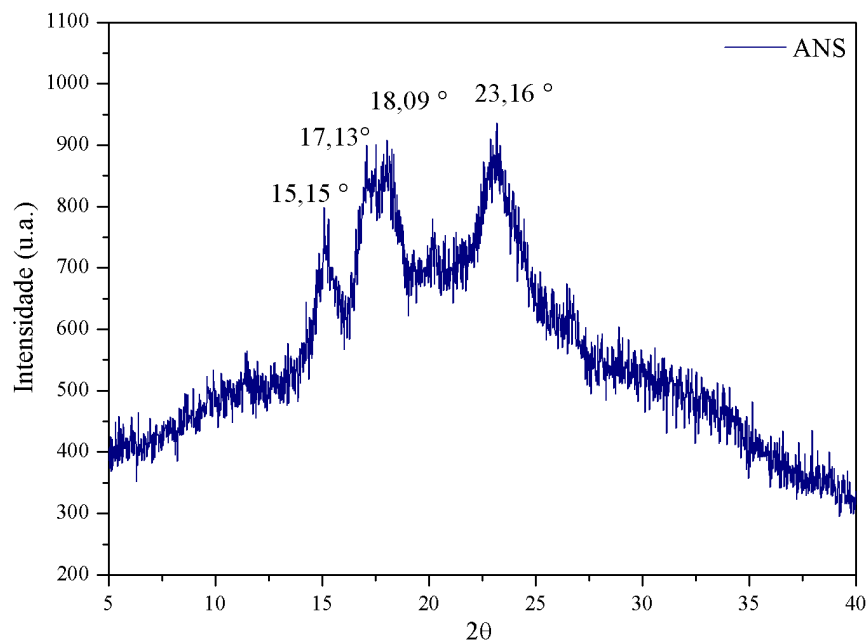
Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

O pico em δ 100,71 ppm é um deslocamento para o carbono C1 anomérico, enquanto que para o carbono C4 que participa da ligação glicosídica α (1 - 4) encontra-se em δ 79,55 ppm. Os carbonos C2, C3 e C5 encontram-se respectivamente nos picos δ 73,91 ppm, δ 72,71 ppm e δ 72,29 ppm. O carbono C6 está indicado pelo pico δ 61,28 ppm (PASCOAL et al., 2013; WANG et al., 2016).

5.1.5 Difração de Raios-X (DRX)

Na figura 16 tem-se o difratograma de raio-X para o amido nativo de *Spondia purpurea* onde podemos observar os picos principais de cristalinidade em 2θ sendo um em $15,15^\circ$, um duplo em $17,13^\circ$ e $18,09^\circ$ e o terceiro em $23,16^\circ$, sendo um padrão de cristalinidade típico para amido do tipo A. Amidos do tipo A tendem a organizar-se de forma a reter menor número de moléculas de água no interior de sua estrutura cristalina em comparação com o amido do tipo B (JAN et al., 2017; MUKURUBIRA, MELLEM e AMONSOU, 2017).

Figura 16 – Difratograma de Raio-X para o amido nativo de seriguela (*Spondia purpurea*).



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

O percentual de cristalinidade do amido nativo de seriguela foi determinado a partir da razão entre a área sobre os picos de cristalinidade e a área total (amorfo e cristalino), dando um valor de percentual de 11,02%. Este valor de cristalinidade relativamente baixo pode estar relacionado ao percentual mais elevado de amilose, pois este polissacarídeo contribui de forma negativa para a cristalinidade do amido (HUANG et al., 2015).

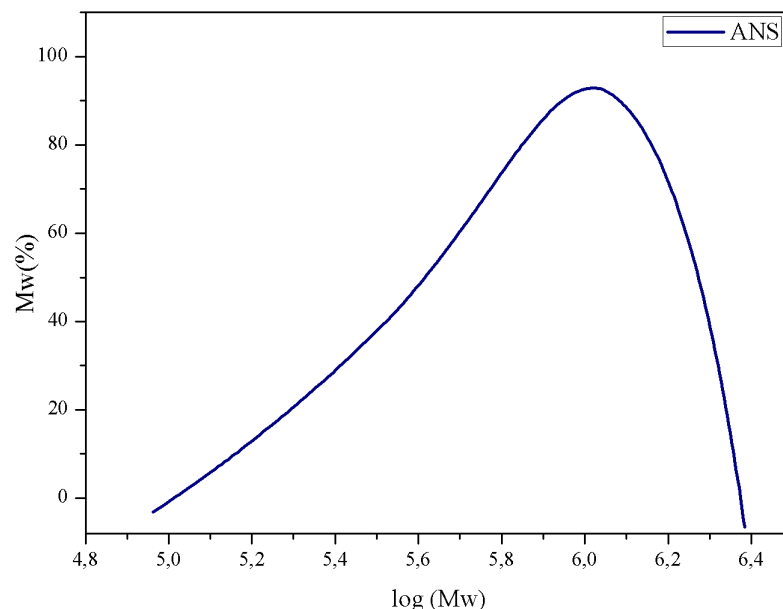
5.1.6 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os grânulos de amido são formados por dois tipos de moléculas, amilose e amilopectina e que apresentam diferentes estruturas, mostrando assim diferentes tamanhos e

formatos de cadeias, assim como também de massas molares. A amilose é uma fração essencialmente linear, $\alpha(1 - 4)$, embora apresente algumas ramificações, que apresenta massa molar na ordem de 10^5 - 10^6 g mol⁻¹, enquanto que a amilopectina é uma molécula com um maior grau de ramificações, apresentando cerca de 95% de ligações $\alpha(1 - 4)$ e 5% de ligações $\alpha(1 - 6)$ e uma massa molecular na ordem de 10^7 - 10^9 g mol⁻¹ (GOMAND et al., 2011; SHRESTHA e HALLEY, 2014).

Na obtenção dos valores de massa molar para a amostra de amido de *S. purpurea* foi utilizado a análise por GPC e a curva que expressa a ordem de grandeza das massas molares é mostrada na Figura 17. O cromatograma de permeação em gel para o amido nativo de *S. purpurea* apresentou um valor de massa molar de pico igual a $1,12 \times 10^6$ g mol⁻¹. Os valores de massa molar numérica média (Mn) e massa molar ponderal média (Mw) apresentados na Tabela 6, apresentam uma massa molar na ordem de 10^5 g mol⁻¹, valores esses que estão na faixa compreendida para a massa molar típica da amilose conforme Shrestha e Halley (2014).

Figura 17 – Cromatografia de Permeação em Gel para o amido nativo de *Spondia purpurea*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Tabela 6 – Valores de polidispersividade e massas moleculares obtidas pela análise de GPC para o amido nativo de *Spondia purpurea*.

Amostra	Mn ^a (10 ⁵) g mol ⁻¹	Mw ^b (10 ⁵) g mol ⁻¹	Polidispersividade (Mw/Mn)
ANS	6,5	9,7	1,5

a – Massa molecular numérica média

b – Massa molecular ponderal média

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

O índice de polidispersividade representa a razão entre a massa molar ponderal média e a massa molar numérica média, ou seja, M_w/M_n , e em polímeros esse índice reflete a uniformidade dos tamanhos das cadeias poliméricas ou o grau de dispersão de suas massas molares no sistema. De acordo com Hoyos-Leyva et al. (2017b) polímeros uniformes possuem M_w/M_n igual a 1, sendo chamados de monodispersos e polímeros com valores de polidispersão maiores que 1 apresentam uma maior heterogeneidade nos tamanhos das cadeias poliméricas e consequentemente maiores variações nos valores das massas molares.

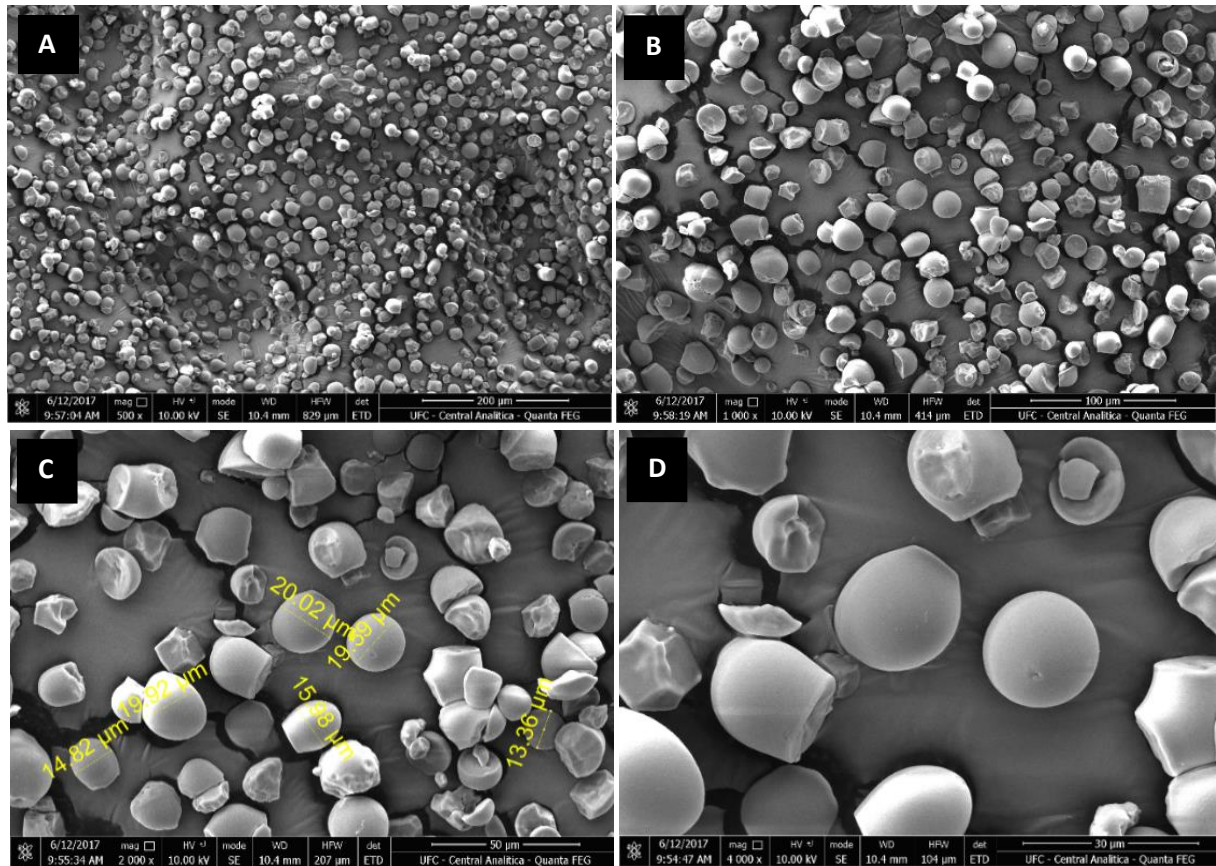
O valor de polidispersividade encontrado para o amido nativo de *S. purpurea* foi de 1,5, sendo um valor moderadamente polidisperso. Em estudo realizado com amido nativo de sementes de jaca (*Artocarpus heterophyllus Lam*) realizado por Zhang e colaboradores (2018), os mesmos encontraram valores de polidispersividade variando entre 1,4 – 2,0 e valores de M_w e M_n , respectivamente entre $1,7 - 4,6 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ e $1,1 - 2,3 \times 10^7 \text{ g mol}^{-1}$ e dessa forma o valor de polidispersividade encontrado para o amido neste trabalho está conforme outros amidos de outras fontes botânicas na literatura.

Valores baixos de polidispersividade indicam sistemas com massas molares menos dispersos e como maior uniformidade dos seus valores de massa molar e com cadeias apresentando baixa variação no comprimento (HOYOS-LEYVA et al., 2017b).

5.1.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia dos grânulos de amido nativo de *Spondia purpurea*, quando observados em microscópio eletrônico de varredura (Figura 18), apresentou-se irregular com grânulos maiores com formato esférico e outros grânulos de tamanhos variados com formato de poliedro e aparência de quebras, mas com superfícies relativamente lisas. A fragmentação de alguns grânulos pode ser atribuída ao uso do etanol na etapa de clareamento, onde a solução etanol/água interage danificando parte da estrutura cristalina do grânulos (SHI et al., 2018). Os grânulos do amido de serigueta apresentam um tamanho considerado médio, estando no intervalo entre 10 – 25 μm , conforme visualizado nas imagens obtidas por microscopia de varredura (ESTRADA-LEÓN et al., 2016).

Figura 18 – Micrografias dos grânulos de amido de seriguela (*Spondia purpurea*) com aumentos de 500x (A), 1000x (B), 2000x (C) e 4000x (D).



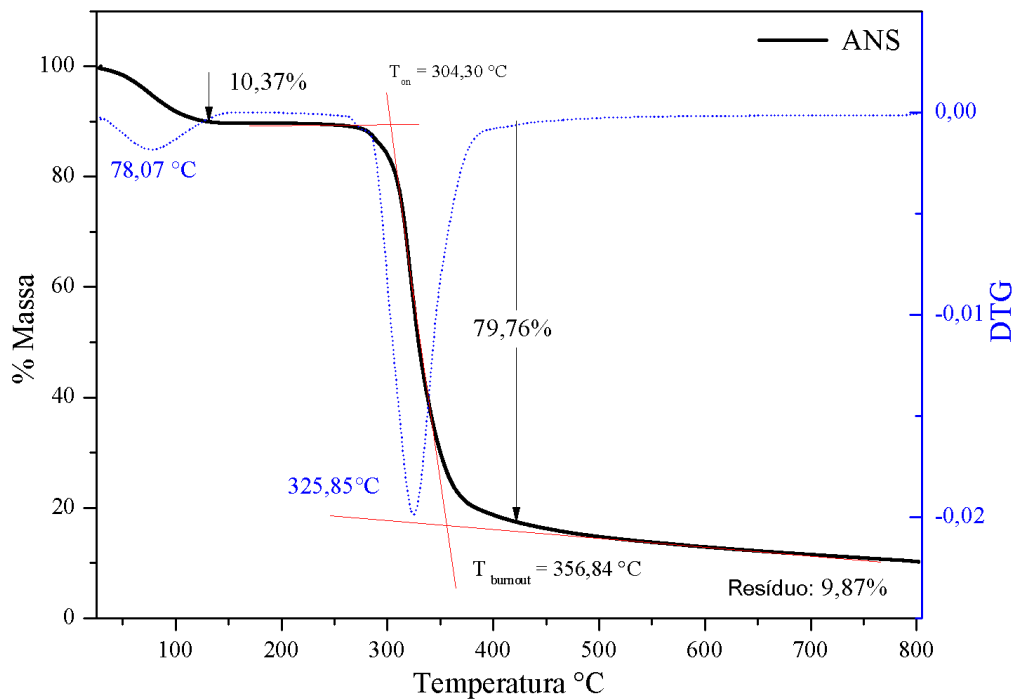
Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

5.1.8 Análise Termogravimétrica (TGA)

O estudo da estabilidade térmica do amido de seriguela foi realizado em atmosfera de nitrogênio tendo como objetivo analisar os principais eventos térmicos característicos desse polissacarídeo na sua forma nativa, sem modificações químicas. A análise térmica do amido extraído da polpa da seriguela é mostrada na Figura 19.

A perda de massa é observada em dois eventos distintos conforme se observa na curva TG e confirma-se na curva DTG, tal observação pode refletir em uma pureza significativa do amido extraído da polpa da seriguela. No primeiro evento que ocorre a perda de massa vai até aproximadamente 155,66 °C e pode ser atribuído à perda de umidade da amostra (MOO-HUCHIN et al., 2015), correspondendo a cerca de 10,37% da massa da amostra de amido de seriguela. O teor de umidade reduzido pode contribuir com uma melhor vida útil do amido, facilitando sua armazenagem e transporte (HORNUNG et al., 2017).

Figura 19 - Curva de degradação térmica e primeira derivada em função do tempo para o amido nativo de seriguela (*Spondia purpurea*) obtida em atmosfera de N₂ com taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

No segundo evento após a desidratação da amostra, percebe-se uma estabilidade de sua massa até cerca de 235 °C e após, rapidamente, 87,53% de sua massa é perdida ao final desse evento, que se inicia em cerca de 304,30 °C (T_i) e estende-se até cerca de 356,84 °C (T_f). Nesse evento ocorre o processo de decomposição das macromoléculas que compõem o amido, sendo o pico da temperatura de decomposição visto em aproximadamente 325,85 °C, conforme pode ser visualizado pela DTG.

A partir do pico único e bem definido da DTG pode-se indicar uma maior pureza do material tendo-se em vista que na literatura é reportado que quando há a presença acentuada de proteínas no amido há o surgimento de um segundo pico na DTG em torno de 311 °C correspondente a decomposição de proteínas (MOO-HUCHIN et al., 2015). Ao final da análise encontramos a formação de cinzas, que corresponde a sais minerais e impurezas contidas na amostra e que corresponde a um percentual aproximado de 9,87% em massa, sendo um valor razoavelmente baixo.

Tabela 7 – Etapas de degradação do amido de *S. purpurea* e perda de massa

Evento	1	2	Resíduo
Massa perdida (mg)	1,50	11,52	1,43
Massa perdida (%)	10,4	79,7	9,9
Faixa de Temperatura (°C)	30-155,6	304,3-356,8	-

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

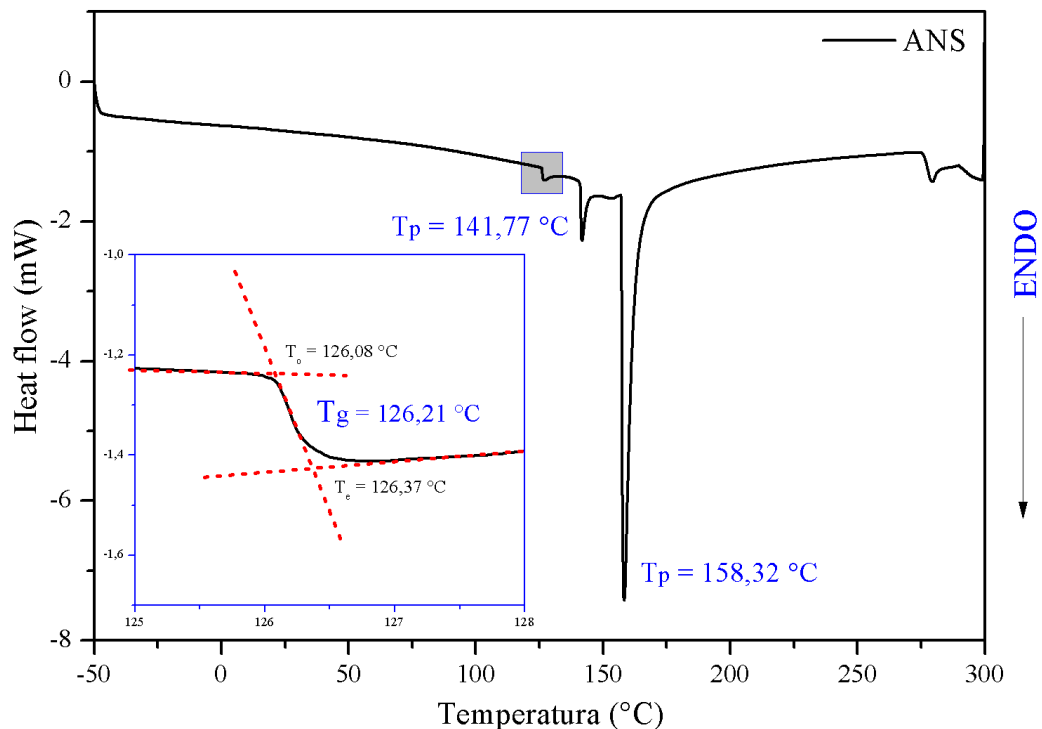
5.1.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial é uma técnica valiosa para analisar o processo de gelatinização e fusão do amido devido ser possível por meio desta análise se determinar os valores de entalpia dessas transições térmicas e também a sua temperatura de transição vítrea, as quais estão relacionadas diretamente à fonte do amido, seu teor de umidade, proporção entre amilose e amilopectina e as condições em que será realizada a análise (HORNUNG et al., 2017). Na Figura 20 temos o termograma realizado para o amido de *Spondia purpurea* com uma ampliação da região de transição vítrea (T_g).

Analisando o termograma observou-se a presença de dois picos endotérmicos no amido de *Spondia purpurea*, onde segundo Yang et al., (2016) a presença de um segundo pico está relacionado a uma transição térmica ocasionada pelo desenrolar das hélices de amilose. A presença de mais de um pico endotérmico em termogramas de amido descreve a ocorrência de um processo de fusão em etapas, onde inicialmente ocorre a fusão da parte cristalina do amido e após a fusão da amilose ou de um complexo de amilose-lipídio (HOMER, KELLY e DAY, 2014; MOREIRA, CHENLO e ARUFE, 2015).

No trabalho desenvolvido por Steeneken e Woortman (2009) foi observado o aparecimento de dois picos endotérmicos em 142 e 178 °C, sendo que o mesmo relaciona a diferenças de fusão da parte interna e externa dos grânulos e também com teor de umidade reduzido. O surgimento de mais de um pico endotérmico em termogramas de amido parece estar relacionado com o baixo teor de água, já que as moléculas de água atuam como plastificante diminuindo assim a temperatura de fusão, e também com um teor elevado de amilose em sua constituição. Estas características no amido também contribuem com valores de temperatura de fusão elevados, pois amidos de alta amilose possuem menor mobilidade e dessa forma precisam de mais energia para ocorrer sua fusão ou ainda gelatinização de seus grânulos (MOREIRA, CHENLO e ARUFE, 2015; MUKURUBIRA, MELLEME e AMONSOU, 2017; STEENEKEN e WOORTMAN, 2009; YANG et al., 2016).

Figura 20 – Termograma de DSC para o amido nativo de seriguela (*Spondia purpurea*) obtida em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C/min.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

A transição vítrea (T_g) para a amostra de ANS foi observada em uma temperatura relativamente elevada de aproximadamente 126,21 °C e este evento termodinâmico de segunda ordem se caracteriza pela passagem dos grânulos de amido de uma fase amorfa e semicristalina para um estado de maior mobilidade de suas moléculas (LIU et al., 2010). Monnier e colaboradores (2017) determinaram um valor de transição vítrea igual a 312 ± 7 °C para o amido amorfo anidro utilizando a técnica de calorimetria exploratória diferencial rápida. Dessa forma valores elevados de T_g podem fornecer um conhecimento sobre a composição do amido, em termos de teor de água adsorvida e da proporção amilose/amilopectina nos grânulos de amido. Ainda segundo Monnier et al. (2017) a transição vítrea do amido está muito relacionada ao teor de água presente na estrutura do polissacarídeo, sendo um eficiente plastificante, e a partir disso a compreensão da dependência entre faixa de transição vítrea e teor de água, vem sendo estudada ao longo dos anos para melhor entender o comportamento de materiais de amido.

Na primeira endoterma para o ANS foi observado o início da fusão em $T_i = 140,20$ °C, $T_p = 141,77$ °C, e o fim em $T_f = 147,08$ °C, $\Delta T = 6,88$ °C e entalpia de fusão ΔH_f igual a $0,813 \text{ J s}^{-1}$. Na segunda endoterma foi observado o início da fusão em $T_i = 155,89$ °C, seu pico

$T_p = 158,32 \text{ }^\circ\text{C}$ e $T_f = 177,22 \text{ }^\circ\text{C}$, $\Delta T = 21,33 \text{ }^\circ\text{C}$ e entalpia de $3,80 \text{ J s}^{-1}$. Os dados térmicos corroboram com os dados obtidos pelo TGA do amido de *Spondia purpurea* como um material de relevante estabilidade térmica com potencial interessante para a aplicação em biofilmes.

A partir dos dados de entalpia é possível determinar o grau de cristalinidade para o amido a partir da razão do calor de fusão do amido pelo calor de fusão para um polímero totalmente cristalino. O GC foi determinado a partir da equação abaixo utilizando como ΔH° , o valor de 33 J g^{-1} como entalpia de referência para amido 100% cristalino (BULUT E SCHICK, 2012).

$$GC (\%) = \frac{\Delta H_{\text{fusão}}}{\Delta H^\circ_{\text{padrão}}} 100 \quad (6)$$

O percentual de cristalinidade encontrado, a partir de dados de entalpia, para o amido nativo de *Spondia purpurea* foi de 11,52%. Esse valor corroborou com o valor de cristalinidade determinado a partir do difratograma de Raios-X que foi de 11,02%, onde, a cristalinidade apresentaria majoritariamente a contribuição pela porção de amilopectina presente na composição do amido de *S. purpurea*.

5.2 Caracterização dos extratos hidroalcoólicos do caule de *Spondia purpurea*

A massa do material de partida seco e rendimento do extrato seco obtido em duplicata pode ser observado na tabela abaixo.

Tabela 8 – Rendimento dos extratos EHCS (7:3) em duplicata para o caule de *S. purpurea*.

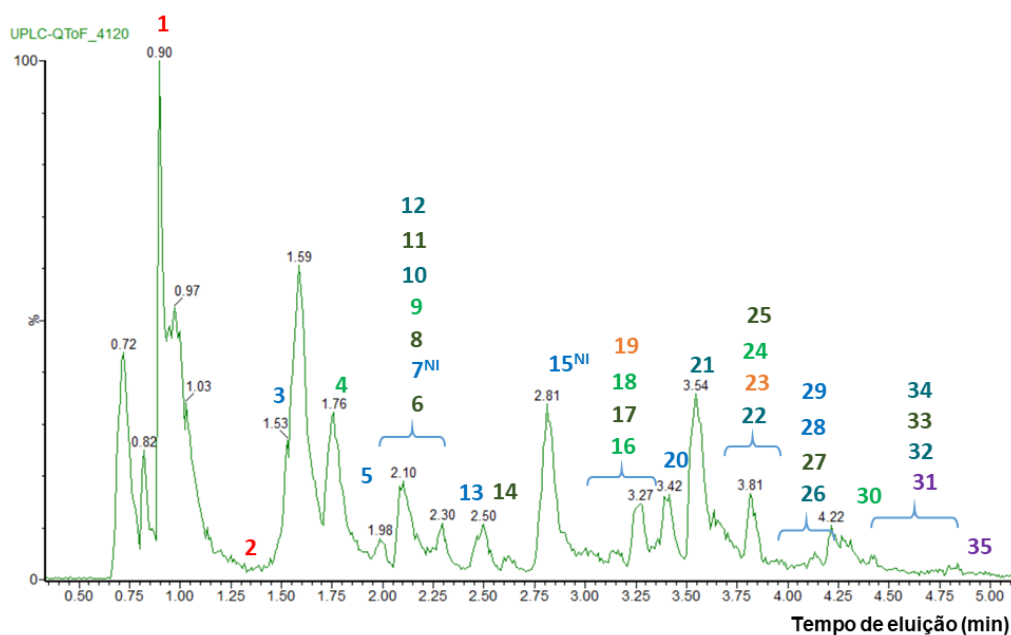
Material triturado (g)	Extrato seco (g)	Resíduo seco (g)	Rendimento (%)
5,018	1,177	2,708	23,45
5,039	1,075	2,814	21,33

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

5.2.1 Análise do perfil químico da casca do caule de *Spondia purpurea*

O perfil químico do extrato EHCS (7:3) foi realizado a partir do cromatograma em modo negativo (ESI), visualizado na Figura 21, juntamente com a análise dos respectivos espectros de massa referentes a cada pico, os quais foram enumerados conforme o tempo de eluição apresentado.

Figura 21 – Cromatograma em BPI obtido no sistema UPLC-QTOF-MS em modo negativo (ESI) do extrato EHCS (7:3) das amostras das cascas do caule de *Spondia purpurea* (seriguela).



Fonte: Masslinx 4.1

Os metabólitos identificados e não identificados das cascas do caule de *S. purpurea* estão expostos na Tabela 9 juntamente com demais dados, como a massa do íon desprotonado $[M - H]^-$, o erro em partes por milhão, sua provável fórmula molecular, além da classe do metabólito.

5.2.1.1 Ácidos orgânicos

No início da análise observa-se os compostos com maiores polaridades, sendo encontrados valores de massa de $[M-H]^-$ como m/z 207,0142 Da ($t_r = 0,89\text{min}$) e m/z 191,0193 Da ($t_r = 1,27\text{ min}$) para os compostos nos picos **1** e **2**, respectivamente. Estes compostos foram confirmados na literatura pelos seus íons fragmentos MS^2 , sendo para o composto **1**, encontrados os fragmentos $[M-H-H_2O]^-$ m/z 189,0022 Da, referente à hidrólise e também o fragmento m/z 127,0039 Da referente à perda de $2H_2O$ e CO_2 e portanto identificado como ácido hidroxicítrico (PANDEY et al., 2015). Para o composto **2** encontrou-se os fragmentos MS^2 de m/z 85,0295 $[M-H-106]^-$ Da e m/z 111,0097 Da $[M-H-2H_2O-CO_2]^-$, sendo identificado como o ácido cítrico (YANG et al., 2017).

5.2.1.2 Ácidos fenólicos simples e derivados

Na classe dos ácidos fenólicos simples foram encontrados, nos extratos das cascas do caule da *Spondia purpurea*, sete metabólitos, sendo alguns derivados de ácidos gálicos e/ou com hexosídeos. O composto **3** ($t_r = 1,53$ min) teve sua massa $[M-H]^-$ identificada como m/z 331,0660 Da o que correlacionando à literatura, tem-se o galoil-glicose, formado pela associação de ácido gálico a um monossacarídeo. Este composto apresentou os íons fragmentos m/z 271,0386 Da, m/z 169,0144 Da, que é referente à perda típica do ácido gálico, e m/z 125,0292 Da, referente à perda de CO_2 da unidade do ácido gálico (DORTA et al., 2014). Outro composto fenólico simples, associado à hexosídeo, foi o composto **9** ($t_r = 2,24$ min) com valor de $[M-H]^-$ igual a m/z 315,0718 Da, identificado como ácido dihidroxibenzóico hexosídeo e que apresentou um fragmento MS^2 de 153,0193 Da $[M-H-162]^-$, resultante da perda da unidade do monossacarídeo (ENGELS et al., 2012).

O composto **4** ($t_r = 1,76$ min) possui valor de massa de seu íon desprotonado $[M-H]^-$ igual a m/z 169,0137 Da com erro de 0,0 ppm e foi identificado, a partir da correlação dos fragmentos e sua massa desprotonada, na literatura, como sendo o ácido gálico. Este composto apresentou um valor de massa MS^2 típico para o ácido gálico, de m/z 125,0252 Da produzido após a perda de um grupo $-CO_2$ (DORTA et al., 2014; ENGELS et al., 2012). Os compostos **18** ($t_r = 3,23$ min) e **30** ($t_r = 4,24$ min) foram identificados na literatura a partir de seus respectivos valores de massa $[M-H]^-$, m/z 183,0293 Da e m/z 197,0452 Da, como sendo respectivamente o metil galato e o etil galato, ambos derivados do ácido gálico. Para o metil galato foi observado os valores de MS^2 de m/z 169,0053 Da, referente ao fragmento de ácido gálico e de m/z 124,0053 Da devido a perda do grupo $-CO_2CH_3$ e para o etil galato foi observado o valor de m/z 169,0132 Da, também referente a perda neutra de ácido gálico (DORTA et al., 2014; SHAHEEN et al., 2017).

No pico **29** ($t_r = 4,15$) foi observado o valor de íon desprotonado de m/z 321,0249 Da com íons fragmentos de m/z 125,0275 Da e m/z 169,0159 Da, sendo valores típicos para fragmentações nas unidades de ácido gálico. Este composto formado a partir da esterificação de duas unidades de ácido gálico foi tentativamente identificado como ácido digálico I com fórmula molecular $C_{14}H_{10}O_9$ (ABU-REIDAH et al., 2015).

5.2.1.3 Taninos hidrolisáveis

Taninos hidrolisáveis e galotaninos são compostos por unidades de monossacarídeos esterificados com resíduos de ácidos gálicos e apresentam propriedades antioxidantes, anticâncer, anti-inflamatória bastante relatadas na literatura (ENGELS, GÄNZLE e SCHIEBER, 2012). Foram identificados tentativamente 04 compostos derivados de galotaninos.

O pico **5** ($t_r = 1,84$ min) apresentou em seu espectro MS desprotonado m/z 493,1192 Da $[M-H]^-$ e no espectro MS^2 os fragmentos m/z 169,0133 Da $[M-H-324]^-$ típico para o ácido gálico e conseqüentemente pela perda de dois grupos monossacarídicos, m/z 241,0650 Da $[M-H-252]^-$, m/z 271,0373 Da $[M-H-222]^-$ e m/z 331,0661 Da $[M-H-162]^-$ ocasionado pela perda de um grupo monossacarídeo. Este composto foi identificado como sendo o monogaloil diglicosídeo (CUNHA et al., 2017).

No pico **13** ($t_r = 2,43$ min) foi observado no espectro de massas MS o íon m/z 483,0777 Da $[M-H]^-$ e no espectro MS^2 os fragmentos m/z 331,0714 Da $[M-H-162]^-$, m/z 271,0532 Da, m/z 313,0634 Da e m/z 169,0132 Da, este último ocasionado pela perda de um grupo gálico. Baseado na fórmula $C_{20}H_{20}O_{14}$ e nos fragmentos presentes em Cunha et al., (2017) o composto **13** foi tentativamente identificado como o digaloil glicosídeo.

O composto do pico **20** ($t_r = 3,44$ min) apresentou no espectro de massas MS o valor de m/z 635,0892 Da $[M-H]^-$ e como fragmentos m/z 483,0891 Da $[M-H-152]^-$ (perda do grupo galoil), m/z 465,0576 Da $[M-H-170]^-$ (perda do ácido gálico), m/z 313,0612 Da (perda de um grupo galoil e ácido gálico) e m/z 169,0121 Da. A partir dos fragmentos e comparação com a literatura foi possível identificar esse composto como o trigaloil glicosídeo (Muccilli et al., 2017). Outro galotanino foi identificado no pico **28** ($t_r = 3,98$ min) com o valor de massa no espectro de massas MS igual a m/z 787,0999 Da $[M-H]^-$ e fragmentos MS^2 em m/z 635,1156 Da $[M-H-152]^-$ e 169,0118 Da. A partir da literatura foi possível identificar este composto como sendo o tetra-*O*-galoil hexosídeo (ABU-REIDAH et al., 2015; MUCCILLI et al., 2017).

Tabela 9 – Constituintes identificados ou tentativamente identificados em amostras de caule de *S. purpurea* (seriguela) - Modo Negativo (ES⁻)

Pico N°.	T _R min	[M-H] ⁺ Observado	[M-H] ⁺ Calculado	Fragmentos de íons (MS ²)	Fórmula Molecular	Erro (ppm)	Tentativa de Identificação	Classe do metabólito	Referências
1	0,89	207,0141	207,0142	189,0022, 127,0039	C ₆ H ₈ O ₈	0,0	Ácido hidroxicítrico	Ácido orgânico	(Pandey et al., 2015)
2	1,27	191,0193	191,0192	85,0295; 111,0097	C ₆ H ₈ O ₇	0,5	Ácido cítrico	Ácido orgânico	(Carvalho-Silva et al., 2014; Yang et al., 2017)
3	1,53	331,0660	331,0665	271,0386; 169,0144; 125, 0292	C ₁₃ H ₁₆ O ₁₀	- 0,6	Galoil-glicose	Taninos hidrolisáveis	(Engels et al., 2012)
4	1,76	169,0137	169,0137	125,0252	C ₇ H ₆ O ₅	0,0	Ácido gálico	Ácido fenólico	(Engels et al., 2012)
5	1,84	493,1192	493,1193	169,0133; 241, 0650; 271,0373; 331,0661	C ₁₉ H ₂₆ O ₁₅	- 0,2	Monogaloil diglicose	Taninos hidrolisáveis	(Cunha et al., 2017)
6	2,05	609,1454	609,1456	151,0441; 301,0458	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₇	-0,3	Rutina	Flavonol	(Abu-Reidah et al., 2015)
7	2,07	235,0453	235,0454	-	C ₈ H ₁₂ O ₈	- 0,4	Não identificado	-	-
8	2,19	771,1966	771,1984	463,0148	C ₃₃ H ₄₀ O ₂₁	- 2,3	Quercetina-7- <i>O</i> -glicosídeo-3-rutinosídeo	Flavonol	(Brito et al., 2014)
9	2,24	315,0718	315,0716	153,0193	C ₁₃ H ₁₆ O ₉	0,0	Ácido dihidroxibenzóico hexosídeo	Ácido fenólico	(Engels et al., 2012)
10	2,27	305,0660	305,0661	219,0750, 137,0212, 125,0272	C ₁₅ H ₁₃ O ₇	-0,3	(-)-Galocatequina	Flavanol	(Wang et al., 2008)
11	2,31	593,1508	593,1506	241,0158	C ₂₇ H ₃₀ O ₁₅	0,3	Canferol-3-rutinosídeo	Flavonol	(Engels et al., 2012)

Pico N°.	T _R min	[M-H] ⁻ Observado	[M-H] ⁻ Calculado	Fragmentos de íons (MS ²)	Fórmula Molecular	Erro (ppm)	Tentativa de Identificação	Classe do metabólito	Referências
12	2,35	593,1296	593,1295	441,0632; 289,0535; 169,0150; 125,0174	C ₃₀ H ₂₆ O ₁₃	0,2	(-)-Epicatequina-3,5- <i>O</i> -digalato	Flavanol	(Wang et al., 2008)
13	2,43	483,0777	483,0775	169,0132; 271,0532; 313,0634; 331,0714	C ₂₀ H ₂₀ O ₁₄	0,4	Digaloil glicosídeo	Taninos hidrolisáveis	(Cunha et al., 2017)
14	2,56	755,2246	755,2246	285,0370; 240,9834	C ₃₀ H ₄₃ O ₂₂	0,0	Canferol -3- <i>O</i> -galactosilrutinosídeo	Flavonol	(Wu et al., 2016)
15	2,81	761,1355	761,1355	-	C ₃₇ H ₃₀ O ₁₈	0,1	Não identificado	-	-
16	3,10	453,1033	453,1033	169,0136; 179,0011; 313,0612	C ₂₀ H ₂₂ O ₁₂	0,0	Hidroximetoxifenil- <i>O</i> -(<i>O</i> -galoil)-hexosídeo	Outros metabólitos	(Abu-Reidah et al., 2015)
17	3,22	479,0828	479,0826	151,0088; 271,0479; 287,0388	C ₂₁ H ₃₀ O ₁₃	0,4	Miricetina 3- <i>O</i> -hexosídeo	Flavonol	(Cunha et al., 2017)
18	3,23	183,0293	183,0293	124,0053; 169,0053	C ₈ H ₈ O ₅	0,0	Metil galato	Ácido fenólico	(Kumar, Singh e Kumar, 2017)
19	3,29	575,1045	575,1037	169,0119; 285,0258; 303,0493; 423,0736	C ₂₆ H ₂₃ O ₁₅	1,4	Maclurin-3- <i>C</i> -(2- <i>O</i> -galoil)-β- <i>D</i> -glicosídeo	Benzofenona	(Dorta et al., 2014)
20	3,44	635,0892	635,0884	483,0891; 465, 0908; 169,0121	C ₂₇ H ₂₄ O ₁₈	1,3	Trigaloil glicose	Taninos hidrolisáveis	(Abu-Reidah et al., 2015)
21	3,54	305,0665	305,0661	219,0776; 137,0319; 125,0247	C ₁₅ H ₁₃ O ₇	1,3	(-)-Epigalocatequina	Flavanol	(Wang et al., 2008)
22	3,61	457,0778	457,0771	125, 0260; 169,0125; 305,0726	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	-0,7	(-) Epilocatequina-3-galato	Flavanol	(Wang et al., 2008)
23	3,71	727,1132	727,1147	169,0152; 303,0419; 407,0898; 575,1180	C ₃₃ H ₂₇ O ₁₉	- 2,1	Maclurin-3- <i>C</i> -(2,3-di- <i>O</i> -galoil)-β- <i>D</i> -glicosídeo	Benzofenona	(Dorta et al., 2014)

Pico N°.	T _R min	[M-H] ⁺ Observado	[M-H] ⁺ Calculado	Fragmentos de íons (MS ²)	Fórmula Molecular	Erro (ppm)	Tentativa de Identificação	Classe do metabólito	Referências
24	3,76	479,1194	479,1190	169,0130; 271,0358; 331,1218	C ₂₂ H ₂₄ O ₁₂	0,8	4,9-dihidroxiopropiofenona-9- <i>O</i> -(6'- <i>O</i> -galoil)-β-D-glicopiranosídeo	Outros metabólitos	(Santos, et al., 2017)
25	3,81	433,0762	433,0771	151,0077; 271,0435	C ₂₀ H ₁₈ O ₁₁	- 2,1	Quercetina-3- <i>O</i> -pentosídeo	Flavonol	(Cunha et al., 2017)
26	3,92	457,0768	457,0771	125, 0381; 169,0128; 305,0873	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₁	-0,7	(-) Galocatequina-3-galato	Flavanol	(Wang et al., 2008)
27	3,97	477,1037	477,1033	313,0683; 314,9514	C ₂₂ H ₂₂ O ₁₂	0,8	Isoramnetina 3- <i>O</i> -glicosídeo	Flavonol	(Abu-Reidah et al., 2015)
28	3,98	787,0999	787,0994	169,0118; 635,1156;	C ₃₄ H ₂₈ O ₂₂	0,6	Tetra- <i>O</i> -galoil hexosídeo II	Taninos hidrolisáveis	(Abu-Reidah et al., 2015)
29	4,15	321,0249	321,0247	125,0275; 169,0159	C ₁₄ H ₁₀ O ₉	0,6	Ácido digálico I	Taninos hidrolisáveis	(Abu-Reidah et al., 2015)
30	4,24	197,0452	197,0450	169,0132	C ₉ H ₁₀ O ₅	1,0	Etil galato	Ácido fenólico	(Shaheen et al., 2017)
31	4,44	481,0990	481,0982	301, 0513; 319,0241	C ₂₁ H ₂₂ O ₁₃	1,7	Ampelopsina glicosídeo	Flavanonol	(Abu-Reidah et al., 2015)
32	4,52	609,0882	609,0880	125,0312; 169,0101; 457,1022	C ₂₉ H ₂₂ O ₁₅	0,3	(-)-Epigalocatequina-3,5-digalato	Flavanol	(Wang et al., 2008)
33	4,53	755,2234	755,2246	285,0370	C ₃₀ H ₄₃ O ₂₂	-1,6	Canferol 3- <i>O</i> -glicosillrutinosídeo	Flavonol	(Wu et al., 2016)
34	4,79	441,0820	441,0822	125,0240; 169,0120	C ₂₂ H ₁₈ O ₁₀	- 0,5	Catequina-3-galato	Flavanol	(Kumar, Singh e Kumar, 2017)
35	5,07	319,0453	319,0454	125,0091; 153,1123; 179,0817; 193,0094	C ₁₅ H ₁₂ O ₈	- 0,3	Ampelopsina	Flavanonol	(Abu-Reidah et al., 2015)

Fonte: Elaborado pelo autor (2018).

5.2.1.4 Flavonóis

Os flavonóis, pertencem à classe dos flavonoides, sendo considerados uma das principais classes de metabólitos secundários presentes nas plantas, estando relacionados a diversas funções de proteção contra fitopatógenos e também de fotoproteção. Na saúde humana desempenha diversas funções devido suas propriedades antioxidantes e farmacológicas. Nas plantas, os flavonoides estão geralmente ligados a glicosídeos, sendo a ligação do tipo *O* ou *C*. O tipo de ligação glicosídica afeta as propriedades biológicas e químicas desses metabólitos (KIM et al., 2018). Neste trabalho foram identificados tentativamente 08 compostos da classe dos flavonóis.

O composto identificado no pico **6** ($t_r = 2,05$ min) apresentou valor de MS de m/z 609,1454 Da $[M-H]^-$ e no seu espectro de MS² foi visualizado os fragmentos m/z 151,0441 Da $[M-H-458]^-$ e m/z 301,0458 Da $[M-H-308]^-$ referente à fragmentação de duas unidades glicosídicas (ABU-REIDAH et al., 2015). Esse composto foi tentativamente identificado como sendo a rutina de fórmula molecular C₂₇H₃₀O₁₇.

Nos picos **8** e **25** encontramos derivados glicosilados de quercetina, com tempos de retenção de $t_r = 2,19$ e $3,81$ min, respectivamente. Para o composto **8**, o valor de MS foi m/z 771,1966 Da $[M-H]^-$ e como fragmentos MS² m/z 483,0891 Da $[M-H-308]^-$ (após a perda de um dihexosídeo) e a partir da fórmula C₃₃H₄₀O₂₁ o composto foi tentativamente identificado como quercetina-7-*O*-glicosídeo-3-rutinosídeo. O composto **25** com MS de m/z 433,0762 Da $[M-H]^-$ e como fragmentos MS² m/z 151,0077 Da $[M-H-282]^-$, a partir da fragmentação da aglicona da unidade C₆ da quercetina e também o m/z 271,0435 Da $[M-H-162]^-$ e a partir da fórmula molecular C₂₀H₁₈O₁₁ e relacionado com a literatura este composto foi identificado tentativamente como quercetina-3-*O*-pentosídeo (BRITO et al., 2014; ENGELS et al., 2012).

Os compostos **11** ($t_r = 2,31$ min) e **14** ($t_r = 2,56$ min) e **33** ($t_r = 4,53$ min) podem ser classificados como derivados glicosilados de canferol. O composto do pico **11** teve o valor de massa desprotonado de m/z 593,1508 Da $[M-H]^-$ e a partir do seu íon fragmento MS² de m/z 241,0158 Da $[M-H-352]^-$ e a fórmula C₂₇H₃₀O₁₅ o composto foi identificado com canferol-3-rutinosídeo. Nos picos **14** e **33** temos dois isômeros de massas desprotonadas, respectivamente iguais a m/z 755,2246 Da $[M-H]^-$ (MS² m/z 240,9834 Da $[M-H-515]^-$ e m/z 285,0370 Da $[M-H-470]^-$) e m/z 755,2234 Da $[M-H]^-$ (MS² m/z 285,0370 Da $[M-H-470]^-$). O valor de fragmento de m/z 285 é atribuído por Engels et al. (2012) como um produto da clivagem heterolítica da aglicona do núcleo do canferol. A partir de seus tempos de retenção e fragmentação, os

isômeros dos picos **14** e **33** foram identificados tentativamente como canferol-3-*O*-galactosilrutinosídeo e canferol-3-*O*-glicosilrutinosídeo (WU et al., 2016).

No pico **17** ($t_r = 3,22$ min) do cromatograma foi identificado o valor de m/z 479,0826 Da $[M-H]^-$ e fragmentos MS^2 de m/z 151,0088 Da, referente à unidade hexosídica, m/z 271,0479 Da $[M-H-208]^-$ e m/z 287,0388 Da $[M-H-192]^-$. Com a fórmula molecular $C_{21}H_{30}O_{13}$ proposta, e em paralelo à literatura o composto foi identificado como miricetina-3-*O*-hexosídeo (CUNHA et al., 2017). No pico **27** encontramos o íon desprotonado de valor m/z 477,1033 Da $[M-H]^-$ e fragmentos m/z 313,0683 Da $[M-H-164]^-$ e m/z 314,9514 Da $[M-H-163]^-$ referentes a estrutura da isorhamnetina com a perda de um e dois prótons (ABU-REIDAH et al., 2015). A partir da fórmula molecular $C_{22}H_{22}O_{12}$, obtida pelo software *MassLynx* e corroborando com a literatura, o composto foi identificado como isorhamnetina-3-*O*-glicosídeo.

5.2.1.5 Flavanóis

Os flavanóis compreendem uma das subclasses dos flavonoides estruturalmente mais complexos, variando de estruturas mais simples, como as catequinas e epicatequinas, até estruturas mais complexas associadas com ácidos gálicos. Apresentam propriedades como antioxidante, antidiabetes e anticâncer (KIM et al., 2017; MOTILVA, SERRA e MACIÀ, 2013). Neste trabalho foi possível identificar 07 compostos dessa subclasse de flavonoides.

No pico **10** ($t_r = 2,31$ min) temos o íon molecular m/z 305,0660 Da $[M-H]^-$ e no seu espectro MS^2 os fragmentos m/z 219,0750 Da $[M-H-86]^-$, m/z 137,0212 Da $[M-H-168]^-$ e m/z 125,0272 Da $[M-H-180]^-$. Este composto foi identificado tentativamente a partir de dados da literatura sendo a (-)-galocatequina. O composto no pico **34** ($t_r = 4,79$ min) de m/z 441,0820 Da $[M-H]^-$ foi tentativamente identificado como catequina-3-galato, a partir dos seus fragmentos m/z 169,0120 Da e m/z 125,0240 Da, referentes a perda neutra do ácido gálico e da perda do grupo carboxila por este ácido gálico (KUMAR, SINGH e KUMAR, 2017).

O composto do pico **12** ($t_r = 2,35$ min) foi identificado tentativamente como (-)-epicatequina-3,5-*O*-digalato com fórmula molecular igual a $C_{30}H_{26}O_{13}$ e íon molecular de m/z 593,1296 Da $[M-H]^-$. No seu espectro MS^2 foi observado os fragmentos m/z 441,0632 Da, referente a perda de um grupo galoil, m/z 289,0535 Da $[M-H-304]^-$, m/z 169,0150 Da de uma perda neutra de ácido gálico e m/z 125,0174 Da, da descarboxilação do ácido gálico (ENGELS, GÄNZLE e SCHIEBER, 2012; WANG et al., 2008).

Os compostos dos picos **21** ($t_r = 3,54$ min) e **32** ($t_r = 4,52$ min) foram respectivamente identificados como (-)-epigallocatequina e seu derivado (-)-epigallocatequina-3,5-digalato com valores de massa dos seus respectivos íons desprotonados sendo, m/z 305,0665 Da e m/z 609,0882 Da $[M-H]^-$. Os íons fragmentos observados para o (-)-epigallocatequina (MS^2 m/z 219,0776 Da $[M-H-86]^-$, m/z 137,0319 Da $[M-H-168]^-$ e m/z 125,0247 Da) e para o (-)-epigallocatequina-3,5-digalato (MS^2 m/z 457,1022 Da $[M-H-152]^-$, m/z 169,0101 Da e m/z 125,0312 Da) estão relacionados com perdas neutras de ácido gálico e/ou perdas de grupo galato, presentes na estrutura destes dois flavanóis (WANG et al., 2008).

Os picos **22** ($t_r = 3,61$ min) e **26** ($t_r = 3,81$ min) apresentaram em seus espectros de massa MS^2 respectivamente os íons fragmentos m/z 457,0778 Da e m/z 457,0762 Da $[M-H]^-$. Utilizando a ferramenta do software *MassLynx* nos picos descritos anteriormente, foi obtido fórmulas moleculares idênticas, $C_{22}H_{18}O_{11}$. Utilizando-se das informações para os íons fragmentos (Tabela 9) apresentados por ambos os compostos e pela associação ao tempo de eluição descritos na literatura (WANG et al., 2008), os compostos dos picos **22** e **26** foram respectivamente identificados como (-)-epigallocatequina-3-galato e (-)-galocatequina-3-galato.

5.2.1.6 Flavanonóis

A ampelopsina e seu derivado glicosídico foram tentativamente identificados respectivamente nos picos **35** ($t_r = 5,07$ min) e **31** ($t_r = 4,44$ min). No pico **35** foi observado o valor m/z 319,0453 Da $[M-H]^-$ referente à massa do íon desprotonado e íons fragmentos m/z 125,0091 Da $[M-H-194]$, m/z 153,1123 Da $[M-H-166]$, m/z 179,0817 Da $[M-H-140]$ e m/z 193,0094 Da $[M-H-126]$ e fórmula molecular de $C_{15}H_{12}O_8$. No composto **31** temos o valor de MS m/z 481,0990 Da $[M-H]^-$, íons fragmentos MS^2 de m/z 301,0513 Da $[M-H-180]$ e m/z 319,0241 Da $[M-H-162]$ (perda do glicosídeo) e fórmula molecular $C_{21}H_{22}O_{13}$. Correlacionando essas informações com dados da literatura foi possível identificar estes compostos como sendo a ampelopsina e ampelopsina glicosídeo (ABU-REIDAH et al., 2015). Essa substância possui inúmeras propriedades farmacológicas relatadas como antimicrobiana, anti-inflamatória, antioxidante e anticarcinogênica (WOO et al., 2012).

5.2.1.7 Benzofenonas

As benzofenonas são os principais intermediários em rotas de biossíntese de xantonas e conforme Dorta et al. (2014) são compostos relatados raramente em outras famílias botânicas além das *Clusiaceae* e *Moraceae*. Neste trabalho foram identificados 02 compostos

que se enquadram nessa classe de metabólitos. Três compostos da classe das benzofenonas (picos **19** e **23**) foram determinados tentativamente nos extratos hidroalcoólicos da casca do caule de *S. purpurea*, mostrando massas de íons moleculares $[M-H]^-$ no espectro MS de m/z 575,1045 Da (pico **19**) e m/z 727,1147 Da (pico **23**) (DORTA et al., 2014).

No espectro MS² o pico **19** ($t_r = 3,23$ min) foi observado os valores de íon fragmento de m/z 423,0736 Da $[M-H-152]$, m/z 303,0493 Da $[M-H-272]$, m/z 285,0258 Da $[M-H-290]$ e m/z 169,0119 Da de perda neutra para ácido gálico. A partir de dados na literatura e de sua fórmula molecular, C₂₆H₂₃O₁₅, esse composto foi tentativamente identificado como maclurin-3-C-(2-O-galoil)-β-D-glicosídeo. Para o pico **23** ($t_r = 3,71$ min) foi observado os fragmentos MS² m/z 575,1180 Da $[M-H-152]$, m/z 407,0898 Da $[M-H-320]$, m/z 303,0419 Da $[M-H-424]$ e m/z 169,0152 Da (perda neutra de ácido gálico). A fórmula molecular para esse composto foi, C₃₃H₂₇O₁₉ e o mesmo foi tentativamente identificado como maclurin-3-C-(2,3-di-O-galoil)-β-D-glicosídeo (DORTA et al., 2014).

5.2.1.8 Outros metabólitos identificados

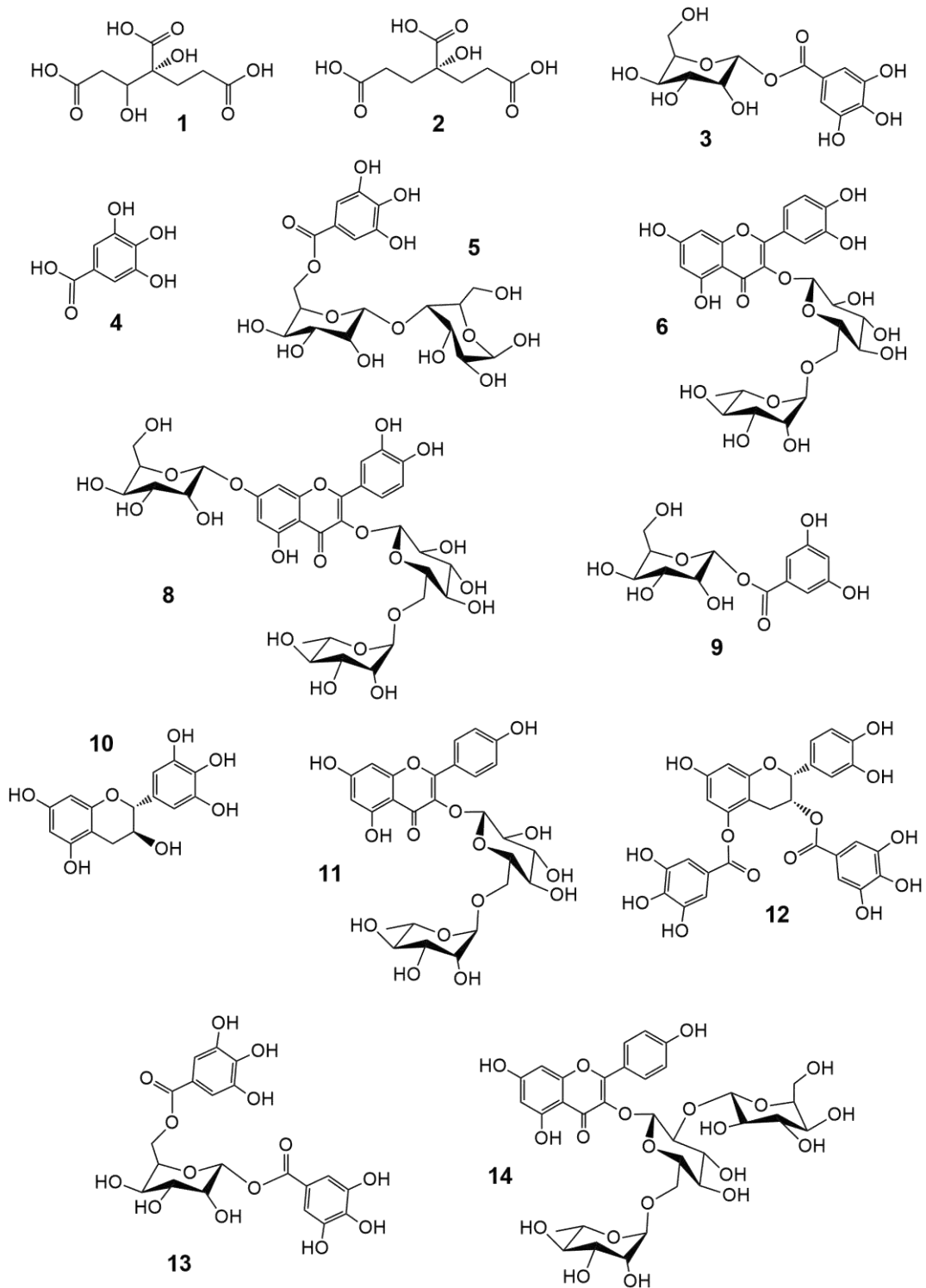
No pico **16** foi observado no espectro MS a massa do íon desprotonado igual a m/z 453,1033 Da com erro de 0,0 ppm e valores no espectro MS² de m/z 169,0136 Da, referente a perda neutra de ácido gálico; m/z 179,0011 Da $[M-H-274]^-$ e m/z 313,0612 Da $[M-H-140]^-$ referente a uma fragmentação padrão C-glicosídeo (ABU-REIDAH et al., 2015). Com base na literatura e na fórmula molecular obtida, C₂₀H₂₂O₁₂, o composto foi identificado como hidroximetoxifenil-O-(O-galoil)-hexosídeo.

O composto 4,9-dihidroxiopropiofenona-9-O-(6'-O-galoil)-β-D-glicopiranosídeo, foi tentativamente identificado no pico **24** com MS m/z 479,1194 Da e valores de íon fragmento de MS² m/z 331,1218 Da $[M-H-148]^-$, m/z 271,0358 Da $[M-H-208]^-$ e m/z 169,0152 Da (SANTOS, et al., 2017).

5.2.1.9 Compostos não identificados

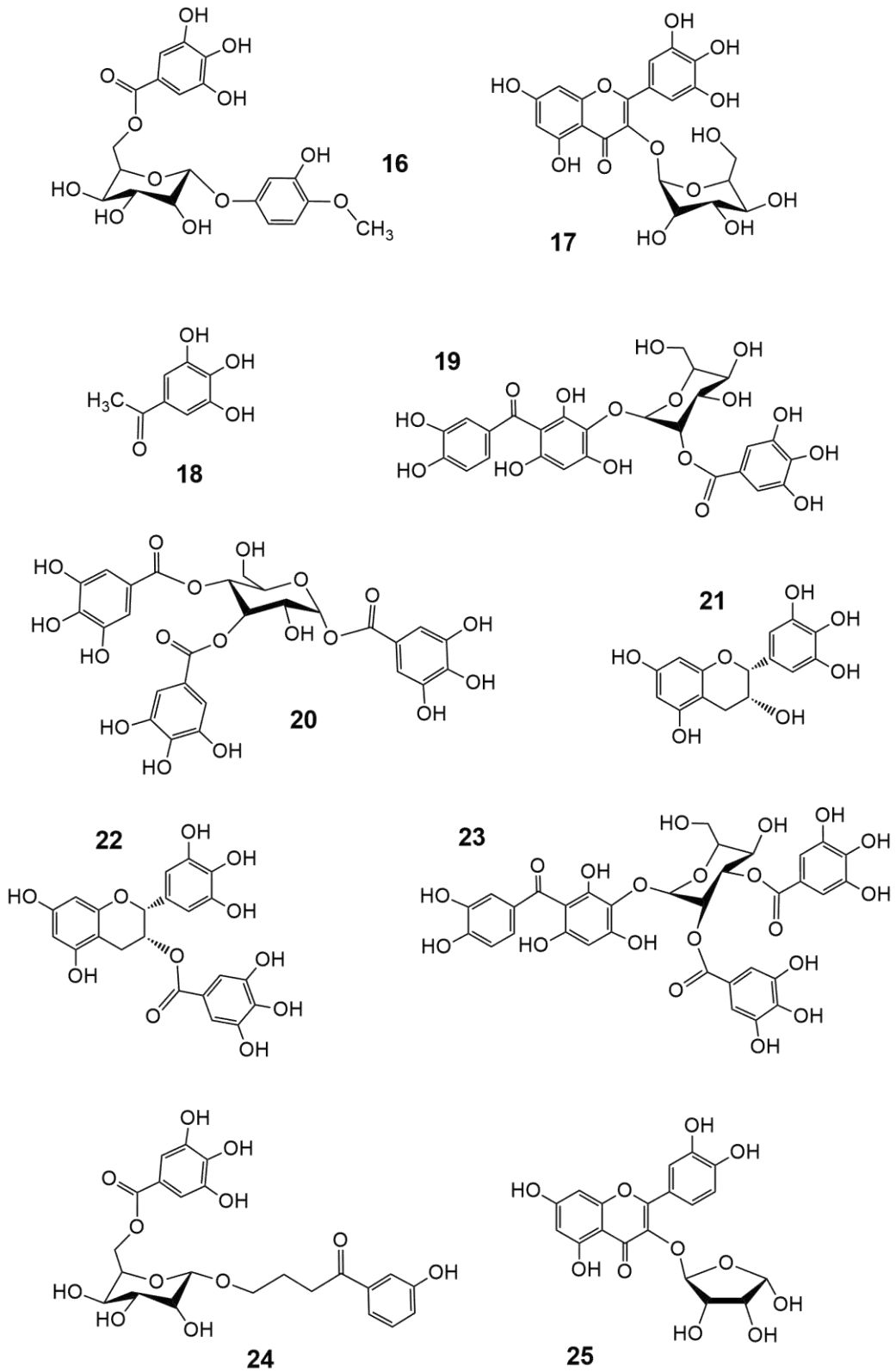
Os picos **7** ($t_r = 2,07$ min) e **15** ($t_r = 2,81$ min) tratam-se de moléculas não identificadas, onde no espectro de massa MS foi observado respectivamente os íons $[M-H]^-$ m/z 235,0453 Da (erro de -0,4 ppm) e m/z 761,1355 Da (erro de 0,1 ppm), entretanto não foram encontrados nas referências consultadas. A fórmula molecular proposta no software *MassLynx* para o composto **7** foi C₈H₁₂O₈ e para o composto **15**, C₃₇H₄₃O₂₂.

Figura 22 – Compostos 1 – 14 que foram tentativamente identificados no extrato EHCS (7:3) das amostras das cascas do caule de *Spondia purpurea* (seriguela).



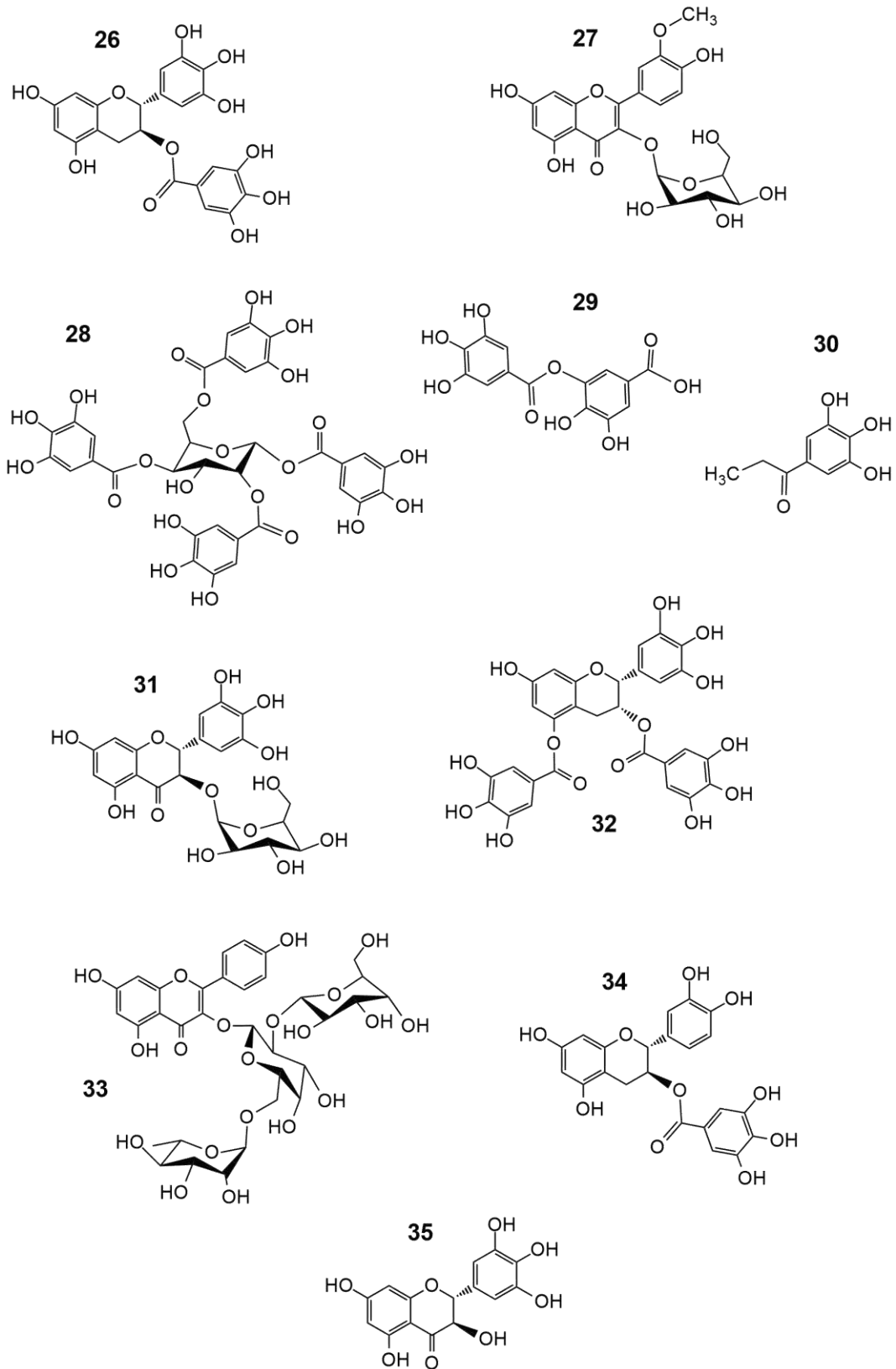
Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Figura 23 – Compostos 16 – 25 que foram tentativamente identificados no extrato EHCS (7:3) das amostras das cascas do caule de *Spondia purpurea* (seriguela).



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Figura 24 – Compostos 26 – 35 que foram tentativamente identificados no extrato EHCS (7:3) das amostras das cascas do caule de *Spondia purpurea* (seriguela).



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

5.3.1 Determinação de fenólicos totais

A quantificação de fenólicos totais foi realizada pelo teste de Folin-Ciocalteu, onde em condições alcalinas, os grupos fenólicos são desprotonados e formam íons de fenolato ocasionado pela redução do complexo de ácidos fosfotungstíco-fosfomolibídico no reagente de Folin-Ciocalteu, originando uma coloração azul (RAHMAN, COSTA e SHAHIDI, 2018). O conteúdo de fenólicos totais do extrato hidroalcolico das cascas do caule de *S. Purpurea* foi de 523,25 mg de ácido gálico (AG)/g de extrato.

O valor obtido para as cascas do caule de seriguela mostrou-se elevado em comparação com outros trabalhos sobre espécies vegetais da família Anacardiaceae, como a *Spondia monbim* (frutos/260,21mg AG/g (TIBURSKI et al., 2011); *Pistacia lentiscus* (folhas/429,58mg AG/g) (REMILA et al., 2015); *Schinopsis brasiliensis* (cascas do caule/403,26 mg AG/g) (SANTOS et al., 2017) e *Anacardium occidentale* (Frutos/51,30±1,6 mg AG/g) (ENCARNAÇÃO et al., 2016). Layse e colaboradores (2017) obtiveram o valor de 107,36 mgAG/g para as folhas de *S. purpurea*, o que sugere assim, uma maior quantidade de compostos fenólicos nas cascas do caule em comparação com as folhas, o que corrobora com o perfil de compostos químicos identificados tentativamente por UPLC-QTOF-MS realizado neste trabalho.

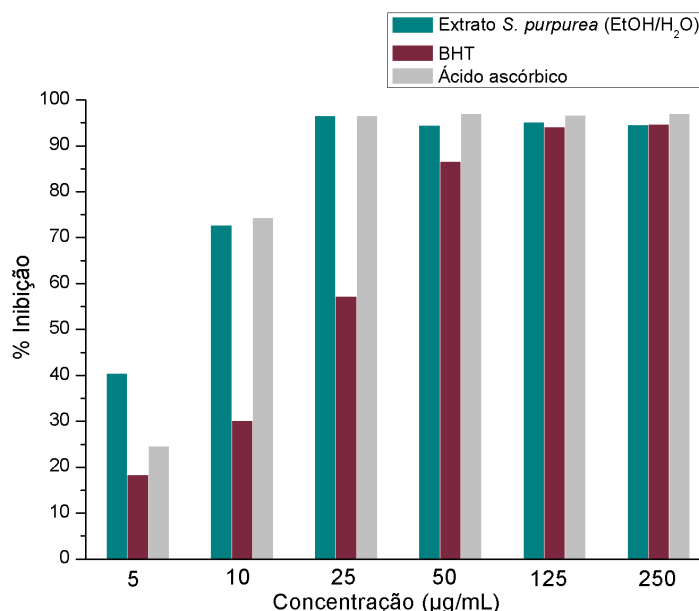
5.3.2 Ensaio de atividade antioxidante por DPPH•

A capacidade antioxidante é comumente obtida pela reação em solução entre um composto antioxidante e um radical livre a ser sequestrado. O método que utiliza o radical DPPH• é um dos mais utilizados devido a sua eficácia e rapidez, sendo este método baseado na medida do consumo do radical por um composto antioxidante e a diminuição desse radical é acompanhada pela leitura espectrofotométrica de sua absorbância (OLIVEIRA et al., 2016).

O DPPH• (2,2 difenil-1-picril-hidrazila) é um radical livre relativamente estável pela ressonância de seus anéis aromáticos e também pelo efeito retirador de elétrons dos grupos NO₂ que ajudam a estabilizar a carga. O modelo de inibição do radical DPPH• é um método de análise da capacidade antioxidante bastante eficiente, sensível e pode ser realizado em um tempo relativamente curto quando compara-se a outros métodos de avaliação (REHANA et al., 2017). O extrato da casca de *S. purpurea* EHCS (7:3) exibiu um efeito sequestrador do radical DPPH• bastante eficiente quando comparado com o ácido ascórbico e o BHT, utilizados neste

trabalho como padrão. Os resultados podem ser visualizados na Figura 25 nas concentrações como percentual de inibição do radical nas concentrações 5, 10, 25, 50, 125 e 250 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

Figura 25– Gráfico de (%) inibição do radical DPPH \cdot pelo extrato EHCS (7:3) das amostras das cascas do caule de *Spondia purpurea* (seriguela) em comparação com um antioxidante natural (Ácido ascórbico) e um sintético (BHT).



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

O extrato da casca de *S. purpurea* EHCS (7:3) apresentou percentual de inibição do radical DPPH \cdot acima do observado para o BHT nas concentrações de 5 a 125 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e similar ao percentual de inibição (95,5%) do ácido ascórbico na concentração de 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$, sendo que no geral, apresentou uma ação antioxidante praticamente semelhante ao ácido ascórbico, já bastante relatado na literatura sobre sua elevada capacidade antioxidante (KIM et al., 2015). Demonstrando-se dessa forma um elevado potencial de ação antioxidante dos compostos presentes no extrato das cascas de *S. purpurea*, variando de 40 a 95 % para as concentrações analisadas. Esta alta capacidade antioxidante está, portanto, diretamente relacionada às características dos constituintes químicos das classes de metabólitos tentativamente identificados neste trabalho, como taninos, ácidos fenólicos, flavanóis e flavonóis, sendo encontrado nessa última, o maior número de compostos fenólicos.

Uma medida da capacidade de inibição do radical DPPH \cdot é através do cálculo do CI_{50} que é a concentração necessária do antioxidante para reduzir em 50% o radical DPPH \cdot , sendo que valores reduzidos desse índice refletem maior atividade antioxidante do composto

(HOFMANN et al., 2015). Para o extrato EHCS (7:3) das amostras das cascas do caule de *Spondia purpurea* foi encontrado o valor de CI_{50} igual a $5,85 \mu\text{g mL}^{-1}$, através da equação da reta das concentrações de 1 a $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ da solução etanólica do extrato ($y = -0,259x + 1,058$ e $R^2 = 0,9966$) e da equação (4).

5.3.3 Atividade antimicrobiana

A atividade antimicrobiana para os extratos das cascas do caule de *Spondia purpurea* foi analisada utilizando duas bactérias gram-negativas e duas gram-positivas. Os resultados para a avaliação de inibição e atividade bactericida mínima são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores de concentração inibitória mínima (CIM) e concentração bactericida mínima (CBM) para *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Salmonella enterica* e *Staphylococcus aureus* para o extrato das cascas do caule de *Spondia purpurea* EHCS (7:3)

Microrganismos avaliados	CIM (mg mL^{-1})	CBM (mg mL^{-1})
<i>Escherichia coli</i> ¹	25	ND
<i>Salmonella enterica</i> ¹	30	ND
<i>Listeria monocytogenes</i> ²	20	20
<i>Staphylococcus aureus</i> ²	10	10

ND - Não foi determinado, pois as concentrações testadas foram insuficientes para determinar o valor de CBM.

¹ Gram-negativas ² Gram-positivas

Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

O extrato hidroalcoólico das cascas do caule de *Spondia purpurea* avaliado apresentou-se como um potente inibidor para todos os microrganismos testados, com concentrações variando na faixa de 10 a 30 mg mL^{-1} . Mostafa e colaboradores (2017) avaliaram a atividade antimicrobiana de extratos de plantas contra bactérias causadoras de doenças de origem alimentar, onde foi avaliado o uso de extratos etanolicos de *Punica granatum*, *Syzygium aromaticum*, *Zingiber officinales* e *Thymus vulgaris* e verificou-se que os mesmos foram potencialmente efetivos na inibição contra *S. aureus*, *S. thypi*, *B. cereus*, *E. coli* e *P. aeruginosa*, na concentração de 10 mg mL^{-1} , resultado semelhante ao obtido neste estudo para o *S. aureus*, entretando devido a não realização de uma menor concentração, possivelmente poderia se obter

um valor menor de CIM para este microorganismo. Ainda sobre o trabalho de Mostafa e colaboradores (2017), o mesmo constatou que os extratos etanólicos de *P. granatum* e *S. aromaticum* apresentaram efeito bactericida para *S. aureus* e *P. aeruginosa*, nas concentrações variando de 5 a 12,5 mg mL⁻¹. Estes valores de CBM foram semelhantes ao verificados neste trabalho também para o *S. aureus*.

S. aureus são bactérias encontradas normalmente na microbiota da pele de diversos animais, incluindo seres humanos e são relacionadas a diversas infecções cutâneas e doenças transmitidas pela ingestão de alimentos contaminados. As infecções hospitalares ocasionadas por estas bactérias são geralmente difíceis de controlar devido a fraca suscetibilidade a biocidas e agentes antimicrobianos, sendo responsáveis por diversas mortes no mundo (DIAS-SOUZA et al., 2017). Levando em consideração que os extratos hidroalcoólicos, avaliados neste estudo, apresentaram atividade inibitória e bactericida satisfatória contra esse microorganismo, ressalta-se a viabilidade de utilização desses bioativos como agentes antimicrobianos naturais, tanto para fins farmacêuticos como alimentícios.

Além do *S. aureus* também foi observado efeito bactericida mínimo, para o microorganismo *L. monocytogenes*, ambas bactérias pertencentes ao grupo das Gram-positivas. Este fato pode ser explicado devido a uma menor resistência das bactérias do grupo das Gram-positivas pois apresentam-se morfologicamente mais simples que as bactérias gram-negativas, sendo assim consideradas menos resistentes. Lins (2018) avaliou a ação antimicrobiana de especiarias e ervas contra *Salmonella Oranienburg* e verificou que esta bactéria consegue sobreviver nesses condimentos, mesmo sendo conhecidos por apresentarem elevada atividade antimicrobiana, o que demonstra a resistência do gênero pertencente ao grupo das Gram-negativas.

Os compostos fenólicos, confirmados no extrato hidroalcoólico das cascas de *S. purpurea* pelo teor de fenólicos totais e também pela análise dos constituintes por UPLC-QTOF-MS podem estar relacionados com estes resultados satisfatórios de efeito inibitório e bactericida, especialmente para as bactérias *S. aureus* e *L. monocytogenes* e inibitório, nas concentrações estudadas para *E. coli* e *S. enterica*. Segundo Friedman, Levin e Henika (2017) os compostos fenólicos oriundos de extratos vegetais podem inibir o crescimento de bactérias por múltiplos mecanismos de ação, que incluem danos à membrana celular, inibição de síntese de ácidos nucleicos e do metabolismo, como também a inibição da síntese de constituintes da membrana e parede celular. Ação antibacteriana também é relatado para muitos fenólicos glicosados (BARTNIK e FACEY, 2017).

De acordo com Sieniawska e Baj (2017) efeito inibidor é observado para taninos hidrolisáveis e dentre estes, os galotaninos agem na inibição da síntese de glucanos, polissacarídeos presentes na parede de bactérias, sendo relatada sua ação bactericida para os gêneros *Staphylococcus* e *Actinomyces* e a presença de (+)-epicatequina galato possui ação na redução da CIM para *S. aureus*. Neste trabalho foi tentativamente identificado estes compostos no extrato hidroalcoólico, corroborando para os resultados antimicrobianos observados. Tendo em vista a higroscopicidade do material, não foi possível realizar testes em concentrações maiores, porém, sugere-se que maiores concentrações do extrato hidroalcoólico das cascas do caule de *S. purpurea* possam apresentar efeito bactericida para as bactérias gram-negativas avaliadas nesta pesquisa.

5.4 Desenvolvimento e caracterização dos filmes de amido incorporados com extrato hidroalcoólico de *Spondia purpurea*

5.4.1 Caracterização dos filmes ativos

5.4.1.1 Espessura e Umidade dos filmes

Os valores de espessura e umidade, com seus respectivos desvios padrões, dos filmes ativos de amido de *S. purpurea* estão na Tabela 11.

Tabela 11 - Espessura dos filmes de ANS e EHCS (7:3) produzidos conforme formulações.

Formulações	Espessura (mm)	Umidade (%)
F0% (ANS 100%)	0,0941±0,0065 ^a	8,745±1,054 ^a
F5% (ANS 95% : EHCS (7:3) 5 %)	0,1114±0,0097 ^b	7,965±0,134 ^{ab}
F10% (ANS 90% : EHCS (7:3) 10 %)	0,1143±0,0089 ^b	6,940±0,410 ^{ab}
F15% (ANS 85% : EHCS (7:3) 15 %)	0,1147±0,0093 ^b	7,135±0,502 ^{ab}
F20% (ANS 80% : EHCS (7:3) 20 %)	0,1576±0,0070 ^c	5,945±0,049 ^b

Valores expressos em medias das replicatas da análise ± desvio padrão. Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

A partir dos dados de espessura para as formulações e o controle observa-se que houve uma tendência no aumento da espessura conforme o aumento da proporção do extrato hidroalcoólico das cascas do caule de seriguela, EHCS (7:3). Nos filmes F5%, F10% e F15% observou-se uma variação pouco expressiva na espessura, enquanto que no F20%, observou-se um valor de espessura mais expressivo, o que poderia estar relacionado com uma maior

concentração da solução filmogênica depositada sobre o recipiente na formulação por *casting*. Segundo Garavand et al. (2017) a espessura média de filmes e revestimentos variam geralmente entre 0,08 a 0,2 mm, sendo que a espessura do filme está relacionado com as propriedades de barreira do filme.

O parâmetro da umidade serve como indicador dos espaços existentes na superfície, como poros e fissuras, que possuem moléculas de água adsorvidas na matriz do filme (JIANG et al., 2010). Os valores de umidade mostraram que o teor de umidade do filme F0% (controle) foi significativamente ($p < 0,05$) maior que os filmes com incorporação do extrato contendo ativos fenólicos. O efeito redutor de umidade ocasionado pela maior concentração de compostos fenólicos pode ser explicado pelas substituições de interações de amido-água por interações de grupos hidrofílicos dos compostos fenólicos do extrato com o polissacarídeo, o que reduz a disponibilidade de grupos polares com as moléculas de água.

5.4.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

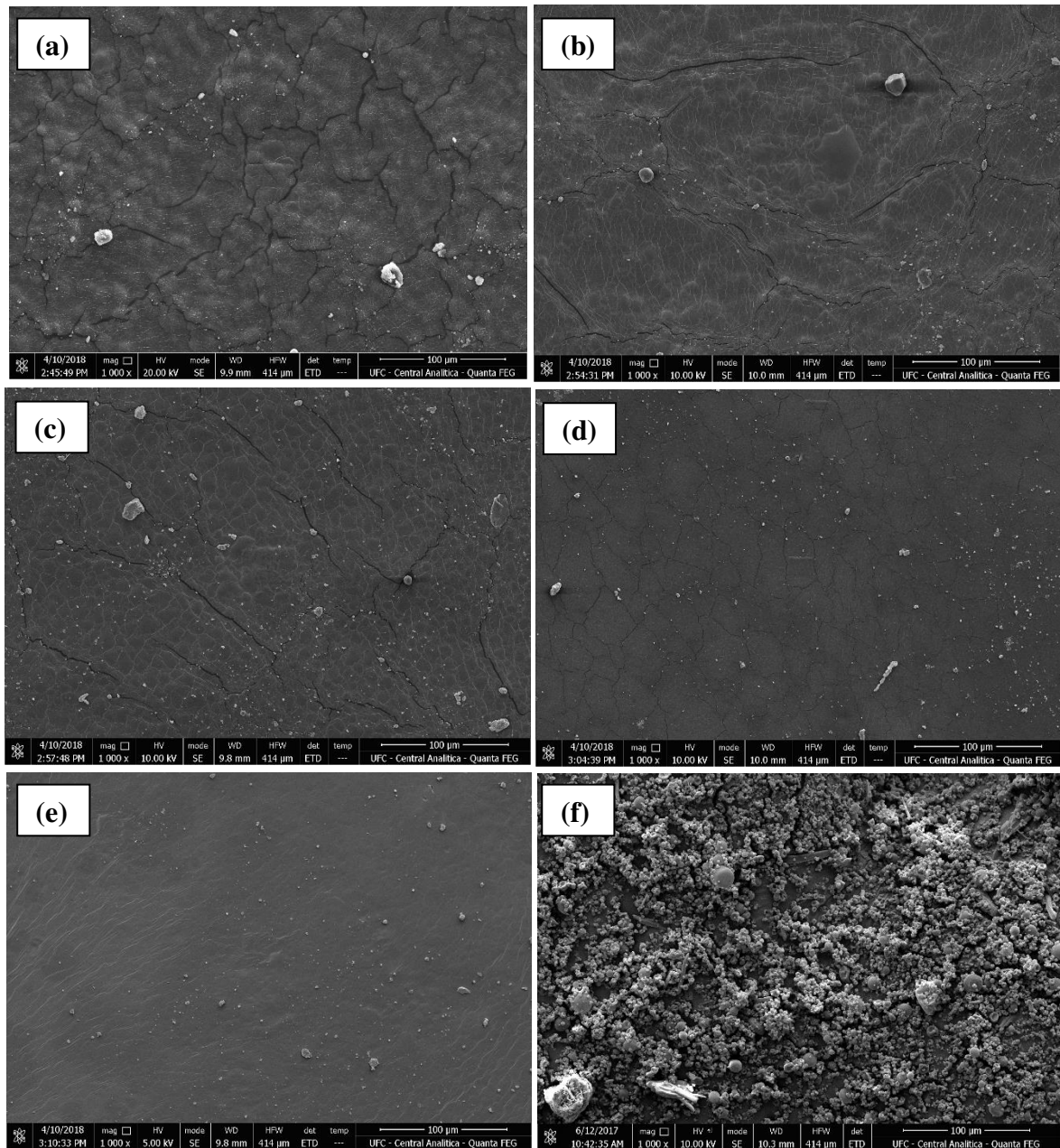
A morfologia dos filmes está diretamente relacionada com a organização espacial dos seus componentes e pela interação ao longo do processo de secagem e a observação por micrografias nos fornece informações acerca do arranjo e de propriedades físicas do filme (TALÓN et al., 2017). As imagens de microscopia eletrônica para os filmes das formulações F5%, F10%, F15%, F20% e o controle, F0%, podem ser observadas na Figura 26.

Os filmes preparados em todas as formulações apresentaram regiões superfícies irregulares, com rugosidade de presença de fissuras seguindo uma tendência de diminuição à medida que a concentração do extrato hidroalcoólico aumentava. A formulação controle, F0%, apenas com o amido de *S. purpurea* e o glicerol apresentou regiões descontínuas (globulares) possivelmente oriundas de um processo de desgaseificação ineficiente. Além disso, apresentou fissuras consideráveis na sua superfície e que podem ser atribuídas ao processo de secagem dos filmes e armazenamento em dessecador (50% UR).

Na formulação com a adição de 5%, 10% e 15% de extrato hidroalcoólico percebeu-se também fissuras na superfície dos filmes, entretanto pode-se observar uma diminuição da intensidade das fissuras à medida que a concentração do extrato aumenta. Esta situação pode indicar uma ação plastificante adicional pelos compostos fenólicos na matriz polimérica dos filmes, tornando a estrutura do filme mais compactado. Choi et al. (2018) e colaboradores verificaram que a adição de compostos fenólicos presentes na *Curcuma longa* promoviam a

diminuição de poros na superfície de filmes de gelatina, resultando em um filme com matriz mais compacta, devido a ação de interações intermoleculares.

Figura 26 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos filmes das formulações (a) F0% (1000x); (b) F5% (1000x); (c) F10% (1000x); (d) F15% (1000x); (e) F20% (1000x) e (f) F20% com regiões onde não houve uma boa solubilidade do EHCS (7:3) (1000x).



Fonte: Elaborado pelo autor (2017)

Além disso, nas formulações com incorporação dos compostos fenólicos observou-se a presença de enrugamentos que podem ser ocasionados pelo aumento de ligações covalentes e não covalentes entre as cadeias polissacarídicas e fenólicos (CHOI et al., 2018). Essa situação

também foi relatada por Piñeros-Hernandez et al. (2017) e Talón et al. (2017) onde os mesmos realizaram a adição de extratos vegetais ricos em polifenóis em matrizes poliméricas de amido de mandioca e blenda de amido e quitosana, respectivamente, e obtiveram um aumento da irregularidade dos filmes produzidos com o aumento da concentração dos extratos. Entretanto esses filmes geralmente apresentaram-se mais resistentes, sendo possivelmente relacionado à ação reticulante dos polifenóis nas matrizes poliméricas dos filmes.

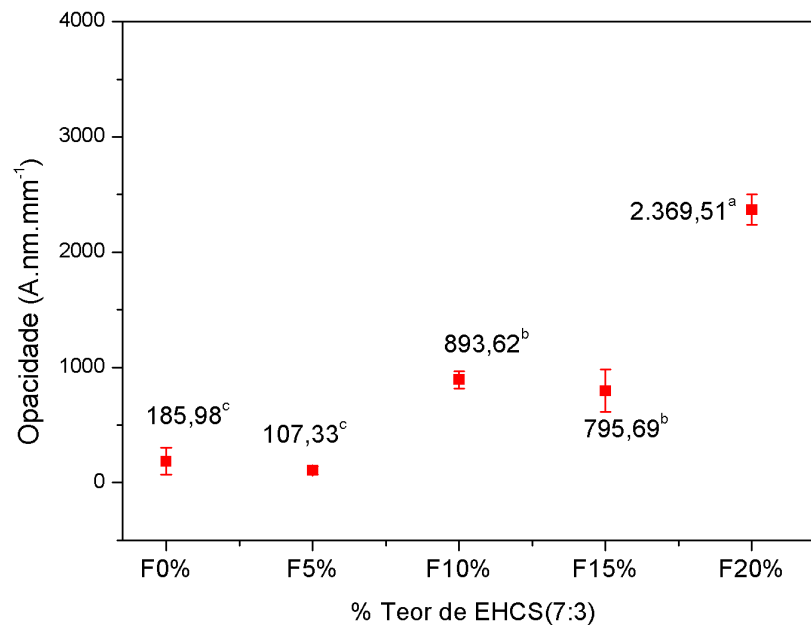
A micrografia da formulação F20% não apresentou fendas e rachaduras aparentes na superfície do filme analisado, embora tenha sido possível perceber regiões de aglomerados do extrato hidroalcoólico onde não houve solubilização, o que pode indicar o limite da capacidade de solubilização da solução filmogênica da concentração em massa de 20% do extrato hidroalcoólico. Problemas de solubilização da matriz polimérica também podem ser observados nas micrografias de todas as formulações, onde observa-se nas superfícies dos filmes, a presença de granulos irregulares, possivelmente ocasionadas pela solubilização incompleta do amido ao longo do preparo da solução filmogênica.

5.4.1.3 Opacidade

A opacidade é um parâmetro de suma importância para o estudo de filmes que serão utilizados como coberturas ou embalagens de alimentos, a partir da necessidade de aplicação do filme, haja visto que filmes mais opacos tendem a proteger alimentos que são afetados pela luz (MUKURUBIRA, MELLEM e AMONSOU, 2017). Os valores de opacidade obtidos para os filmes de amido de *S. purpurea* com teores de EHCS (7:3), variando de 0% a 20%, podem ser observados na Figura 27.

Pode-se observar que os valores de opacidade, de forma geral, aumentaram conforme a quantidade de EHCS (7:3) também aumentava na matriz polimérica do filme, embora para os filmes das formulações F5% e F15% tenha sido observado uma leve fuga dessa tendência. Na formulação F20% apresentou um valor médio de opacidade de 33,58% maior que para a F15%, sendo que os valores apresentaram diferenças significativas ($p > 0,05$). Esta diferença bastante acentuada pode ser explicada pela solubilidade incompleta dos extratos na dispersão filmogênica, levando a uma matriz mais heterogênea e impedindo a transmitância de luz, levando assim a maiores valores de opacidade.

Figura 27 – Opacidade de filmes de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3)



Valores expressos em medias das replicatas da análise. Letras distintas indicam diferença significativa ($p < 0,05$).
 $OPACIDADE = 124,5 + 78,5x - 9,19x^2 + 0,537x^3$, $R^2 = 0,92$.

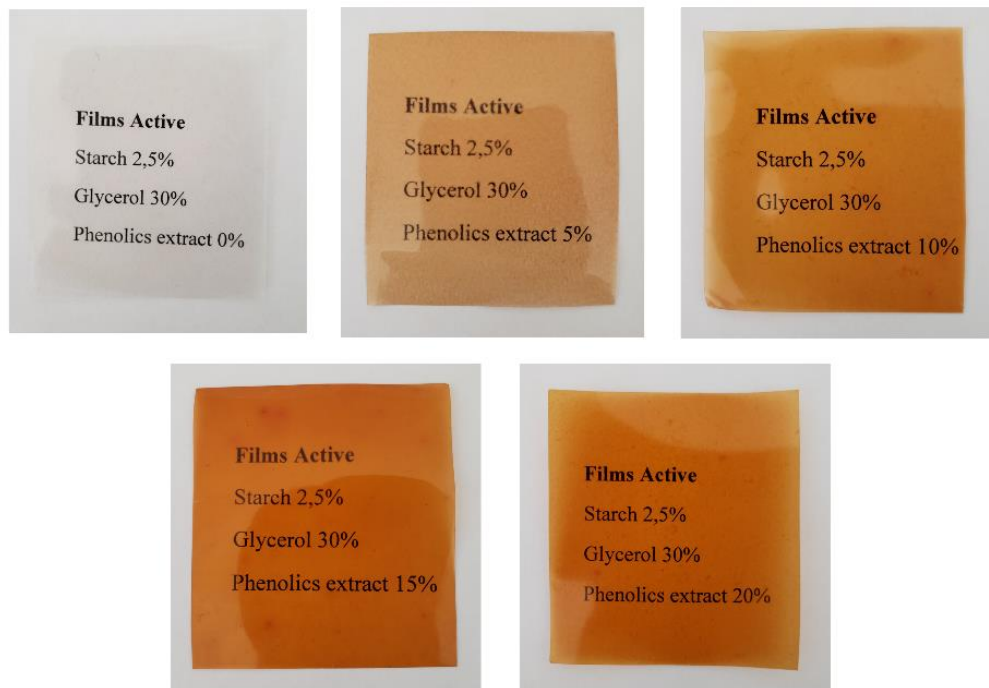
Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Esses efeitos de aumento da opacidade juntamente com o aumento da concentração de extratos fenólicos, podem ser explicados pela absorção seletiva de luz de compostos polifenóis que estão presentes nos extratos, em baixos comprimentos de onda, que conferem uma coloração avermelhada aos filmes (FABRA et al., 2018). A presença de estruturas mais heterogêneas conferem assim maior dispersão da luz e menor transmitância da luz nos filmes. No trabalho realizado por Piñeros-Hernandez e colaboradores (2017) foi avaliado a atividade antioxidante de extratos fenólicos de alecrim (*Rosmarinus officinalis* L.) em filmes de amido de mandioca, onde foi observado também uma variação significativa de opacidade entre os filmes com extratos em comparação aos demais filmes sem a incorporação de ativos fenólicos, o que resultou também em bons resultados de barreira a radiação UV.

A variedade de cor e opacidade dos filmes são de grande importância, pois influenciam diretamente na visualização e aceitação de produtos alimentícios. Em produtos minimamente processados a utilização de filmes mais opacos como revestimentos ou embalagens podem não ser muito aceitáveis, pois estes tipos de alimentos necessitam de uma boa visualização. No entanto filmes mais opacos podem ter aplicação, onde a visibilidade do produto não é tão importante, ou quando essa característica fornece uma utilidade adicional, como no revestimento ou embalagens de produtos sensíveis à luz (GOMAA et al., 2018). Na Figura 28 a seguir pode-se perceber a aparência, assim como alterações de cores e

consequentemente a opacidade dos filmes de amido a medida que se eleva o teor (%) de extratos fenólicos de *S. purpurea*.

Figura 28 – Aparência visual dos filmes ativos de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3)



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

5.4.1.4 Análises Mecânicas

Ao analisar os valores dos ensaios mecânicos observa-se que a adição dos extratos EHCS (7:3) influenciou na diminuição dos valores de resistência à tração e de módulo de elasticidade e do aumento da elongação à ruptura, isso para os filmes F0%, F5%, F10% e F15%, entretanto a formulação F20% apresentou-se como exceção nos parâmetros analisados (Figura 29). A adição de até 5% do EHCS (7:3) foi o suficiente para diminuir em 23,3% a resistência à tração, comparando-se ao filme apenas de amido e glicerol. Entretanto observou-se que o acréscimo de 15% e 20% apresentou maior significância na diminuição da resistência à tração, o que pode estar relacionado a uma provável ação plastificante dos compostos fenólicos mais simples na matriz polimérica. O aumento no valor de resistência à tração apresentado pelo filme F20% possivelmente estaria relacionado com uma maior espessura apresentada por este filme em comparação com os demais. Compostos fenólicos presentes em extratos naturais podem agir como agentes plastificantes, de forma a reduzir as forças de coesão da estrutura polimérica

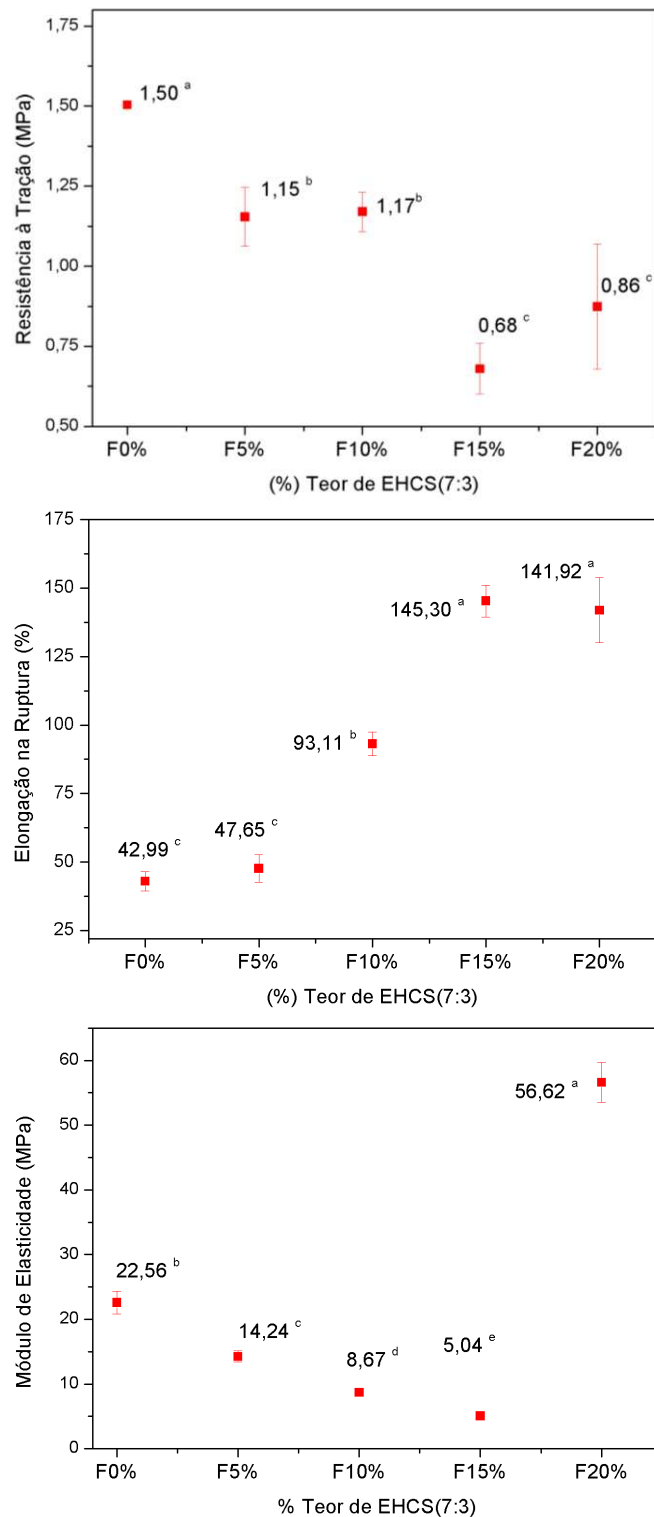
e a energia necessária para a movimentação molecular através da redução das forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes, tornando assim, a matriz do filme mais flexível (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016).

Todas as formulações dos filmes ativos apresentaram deformação plástica ao longo dos testes de tração até atingirem o valor máximo de tensão para ruptura no equipamento utilizado para as análises. Os dados de alongação na ruptura mostraram que os filmes desenvolvidos apresentaram uma tendência de aumento elástico com a adição dos extratos na matriz do polissacarídeo. Sendo que, a incorporação de 10% em massa de extratos fenólicos mostrou um valor de alongação na ruptura 2,2 vezes maior comparando-se ao filme F0%. As formulações F15% e F20%, apresentaram valor de alongação ainda maior, sendo em média 3,3 vezes maior que o valor apresentado pelo filme sem adição de extratos (F0%).

Durante a alongação ocorre o desnovelamento e alinhamento das cadeias de macromoléculas da matriz do filme, rompendo as interações intermoleculares entre cadeias adjacentes, resultando em deformações que podem ser permanentes. Essa deformação pode ser explicada devido a ação plastificante das hidroxilas do glicerol e dos compostos fenólicos mais simples, que podem facilitar esse desnovelamento das cadeias dos polissacarídeos, através de interações entre os grupos hidroxilas. Observou-se assim que, o aumento da concentração dos extratos apresenta uma relação direta com o aumento do valor de alongação dos filmes, entretanto observa-se que ao atingir os 20% de concentração, esse efeito não é mais observado, o que pode ser explicado pelo aumento de rigidez do filme F20%. O valor médio do módulo de elasticidade para o F20% seguiu uma tendência contrária às demais formulações, apresentando um aumento considerável, enquanto que para os demais filmes F5%, F10% e F15% foi observado a diminuição desses valores a medida que a concentração dos extratos aumentava. Parte disso pode ser explicada devido a uma ação de carga oferecida pela concentração máxima de extratos utilizada, agindo assim como um reforço na estrutura dos filmes, além de terem propiciado uma maior espessura da formulação F20%, que também contribuiu nesse comportamento.

Quanto ao módulo de elasticidade ou de Young ($Y = \sigma / \varepsilon$), percebeu-se uma diminuição dos valores conforme o acréscimo de extratos fenólicos, o que de fato é confirmado pelo aumento dos valores de alongação para os mesmos filmes analisados, haja visto que esses parâmetros são inversamente proporcionais.

Figura 29 – Ensaio mecânico (resistência à tração (σ), alongação de ruptura (ϵ) e módulo de elasticidade (Y)) de filmes ativos de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3)



Valores expressos em médias das replicatas da análise. Letras distintas indicam diferença significativa ($p < 0,05$). $\sigma = 1,475 - 0,0224x - 0,00470x^2 + 0,000212x^3$, $R^2 = 0,847$; $\epsilon = 43,39 - 7,369x + 1,901x^2 - 0,06425x^3$, $R^2 = 0,999$; $Y = 21,79 + 1,742x - 0,7015x^2 + 0,03498x^3$, $R^2 = 0,976$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Analisando os dados mecânicos dos filmes desenvolvidos F0%, F5%, F10% e F15%, observa-se que a adição de extratos fenólicos não se configurou como uma carga de reforço à matriz polimérica, mas como um agente plastificante adicional à estrutura do filme. No entanto, é possível analisar, a partir dos dados apresentados na Tabela 12 e Figura 29, que a concentração de 20% do extrato fenólico de *S. purpurea* provocou um efeito oposto ao que apresentou os demais filmes, mostrando assim que esse teor de extrato poderia apresentar também uma ação de reforço na matriz do filme, aumentando assim a sua espessura, rigidez e consequentemente reduzindo sua maelabilidade e flexibilidade.

Romani, Hernández e Martins (2018) analisaram os efeitos da adição de extratos fenólicos de pimenta rosa, na concentração de 4%, 6% e 8%, em filmes de amido e proteína, não encontrando contribuições significativas nas propriedades mecânicas, ao contrário do que foi observado neste trabalho, onde possivelmente a composição dos extratos tenha sido um fator determinante como um adicional plastificante, além de serem utilizados teores mais elevados neste trabalho. A presença de glicosídeos nos extratos de *S. purpurea*, podem ter auxiliado como plastificantes, haja visto, que alguns estudos apontam que moléculas de açúcares apresentam efeito plastificante ao serem adicionados em filmes poliméricos (AZEREDO et al., 2016; NOGUEIRA et al., 2019).

Tabela 12 - Propriedades Mecânicas dos filmes de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3). σ (resistência à tração), ϵ (alongação à ruptura) e Y (módulo de elasticidade).

Formulação	Espessura (mm)	σ (Mpa)	ϵ (%)	Y (MPa)
F0%	0,0941±0,0065 ^a	1,50±0,01 ^a	42,99±3,51 ^c	22,56±1,76 ^b
F5%	0,1114±0,0097 ^b	1,15±0,08 ^b	47,65±5,01 ^c	14,24±0,57 ^c
F10%	0,1143±0,0089 ^b	1,17±0,05 ^b	93,11±4,33 ^b	8,67±0,344 ^d
F15%	0,1147±0,0093 ^b	0,68±0,08 ^c	145,30±5,84 ^a	5,036±0,47 ^e
F20%	0,1576±0,0070 ^c	0,86±0,18 ^c	141,92±11,89 ^a	56,62±3,08 ^a

Valores expressos em médias das replicatas da análise \pm desvio padrão. Letras diferentes em uma mesma coluna indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

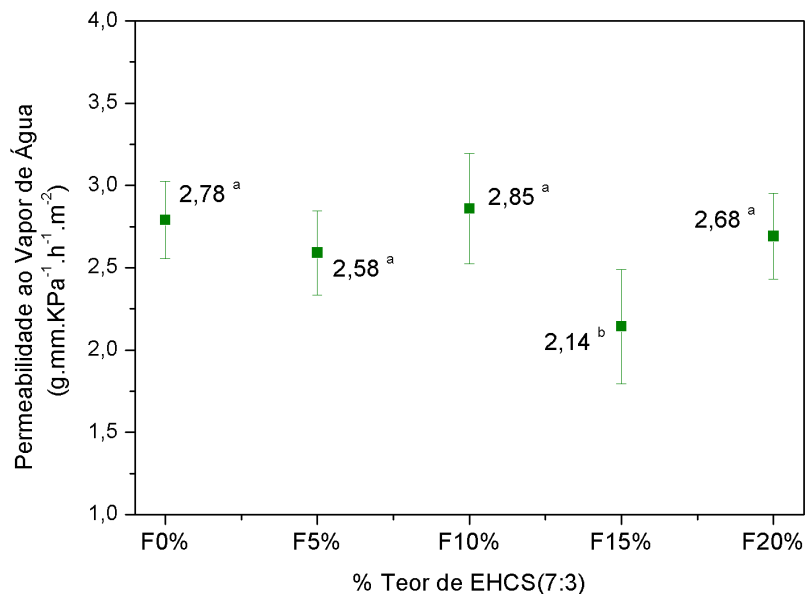
Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

5.4.1.5 Permeabilidade ao Vapor de Água – PVA

O parâmetro de permeabilidade ao vapor de água em filmes refere-se a capacidade do filme oferecer uma barreira à difusão de vapor de água quando aplicado a alimentos, sendo

que o ideal é que estes materiais tenham baixos valores de PVA (CRUZ-GÁLVEZ et al., 2018; FENG et al., 2018). Os valores de PVA para os filmes F0%, F5%, F10% e F20% não apresentaram diferença significativa ($p < 0,05$), demonstrando assim que o teor de EHCS (7:3) não teve ação significativa para alterar as propriedades de barreira dos filmes produzidos. Entretanto, o teor de 15% de extrato na matriz do filme mostrou uma redução de 23% na capacidade de barreira desse filme em relação ao filme apenas com amido e glicerol. Os resultados de PVA para o filme F20% não seguiram uma tendência de redução, entretanto, este valor poderia estar relacionado com espessura do filme, sendo o mesmo, 40% mais espesso que o F0% (controle) e 26,6% em comparação aos filmes F5%, F10% e F15% (com espessuras médias similares em torno de 0,11 mm). Nos filmes desenvolvidos os valores de PVA estiveram na faixa de 2,78 a 2,14 $\text{g mm kPa}^{-1} \text{h}^{-1} \text{m}^{-2}$ e podem ser observados na Figura 30 a seguir.

Figura 30 – Ensaio de barreira de filmes ativos de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3)



Valores expressos em médias das replicatas da análise. Letras distintas indicam diferença significativa ($p < 0,05$).

$\text{PVA} = 2,738 + 0,0720x - 0,01448x^2 + 0,000532x^3$, $R^2 = 0,387$.

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

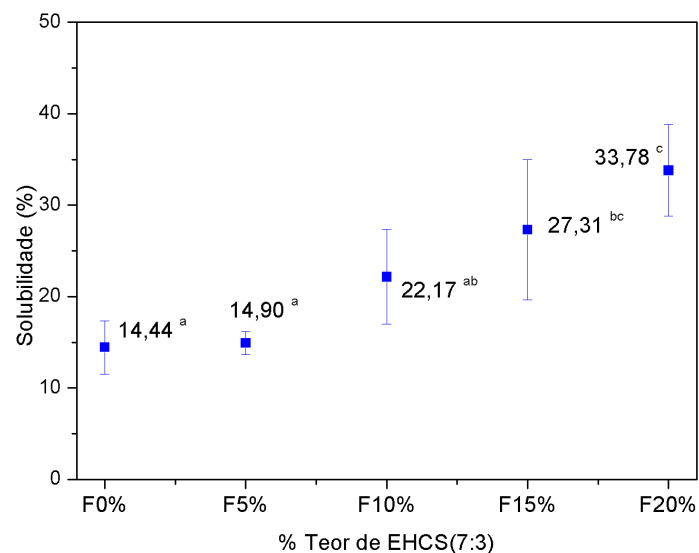
No estudo realizado por Cruz-Gálvez e colaboradores (2018) foi analisado a influência de extratos acetônicos e metanólicos de *Hibiscus sabdariffa* aplicados em filmes de amido de batata, e os mesmos encontraram valores de PVA de $2,93 \pm 0,29 \text{ g m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ para o filme produzido apenas com amido (controle) e com a adição dos extratos acetônicos e metanólicos, observou a diminuição dos valores de PVA, obtendo respectivamente os seguintes valores de PVA de $2,22 \pm 0,23$ e $1,26 \pm 0,77 \text{ g}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$.

Feng e colaboradores (2018) desenvolveram filmes ativos de amido adicionando uma mistura de catequinas (polifenóis) em uma faixa de 1% a 10% e observou em seus resultados que a presença dos polifenóis não influenciou significativamente nas propriedades de barreira ao vapor de água, independente das concentrações de polifenóis utilizadas, tendo um comportamento bastante similar ao observado neste trabalho, que utiliza extratos ricos em polifenóis. Os resultados do trabalho citado mostraram uma variação entre $2,2$ a $2,0 \times 10^{-12}$ g cm cm⁻² s⁻¹ Pa⁻¹. A redução dos valores de barreira com a adição de extratos, pode estar relacionados com a ação plastificantes que estes constituintes polifenólicos podem oferecer, juntamente com a água e o glicerol. As ligações intermoleculares entre os polifenóis e as cadeias de amilose e amilopectina, limitam as interações com moléculas de água, o que pode comprometer a suscetibilidade do filme ao vapor de água, pois o vapor de água iria fluir em regiões mais higroscópicas do filme (AZEREDO et al., 2016; FENG et al., 2018; NOURI, MOHAMMADI e NAFCHI, 2014).

5.4.1.6 Matéria Insolúvel (MI)

Os teores de matéria insolúvel para os filmes produzidos neste trabalho estão apresentados na Figura 31 e podemos analisar o comportamento de solubilidade deste filmes em água, o que torna-se uma análise importante tendo-se em vista que aplicação de filmes em alimentos envolve a interação com umidade.

Figura 31 – Ensaio de solubilidade de filmes ativos de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3)



Valores expressos em médias das replicatas da análise. Letras distintas indicam diferença significativa ($p < 0,05$).
 $MI = 85,74 + 0,3275x - 0,1377x^2 + 0,003648x^3$, $R^2 = 0,992$.
 Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Analisando o teor de material do filme que solubilizou-se ao longo da análise, foi observado que o material tornou-se mais suscetível a solubilização em ambiente aquoso ($p < 0,05$). Os teores de massa dos filmes que solubilizaram em água variaram de 14,5% a 33,8% a medida que o teor de extrato fenólico era elevado, mostrando que a natureza hidrofílica dos polifenóis simples e heterosídicos dos extratos de *S.purpurea* influenciou na intensificação desse parâmetro para os filmes produzidos neste trabalho.

Nouri e Mohammadi Nafchi (2014) desenvolveram filmes de amido de sagu com extratos de folhas de *Piper betel L.* (0%, 5%, 10%, 20% e 30%) e perceberam que o acréscimo de extratos acarretava em um aumento também da solubilidade dos filmes, variando de 25% a 28% de material solúvel em água. Segundo os mesmos, o aumento de compostos com hidroxilas, como os polifenóis, além do amido com teor acentuado de amilose, em suas estruturas, facilita a solubilização da matriz dos filmes. Resultados semelhantes também foram obtidos no trabalho realizado por Nogueira et al., (2019), com o desenvolvimento de filmes ativos de amido de aratura e aditivos antioxidantes da polpa de *Rubus fruticosus*.

5.4.1.7 Calorimetria Diferencial Exploratória – DSC

Os dados térmicos, como temperatura inicial e final (T_i e T_f), a variação de temperatura (ΔT), a temperatura de pico (T_p) e os valores de entalpia de fusão (ΔH_f) para os filmes desenvolvidos, podem ser observados na Tabela 13.

Tabela 13 – Dados térmicos dos picos endotérmicos observados nos filmes de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de extrato das cascas do caule de *S. purpurea* EHCS (7:3).

Formulação	T_i (°C)	T_f (°C)	T_p (°C)	ΔT (°C)	ΔH_f (J g ⁻¹)
F0%	159,45	176,12	161,44	10,67	1,81
F5%	148,02	175,45	122,58	27,45	5,43
F10%	154,22	180,26	152,88	26,04	4,46
F15%	149,44	173,53	147,95	24,09	4,58
F20%	150,30	176,01	149,59	25,71	5,32

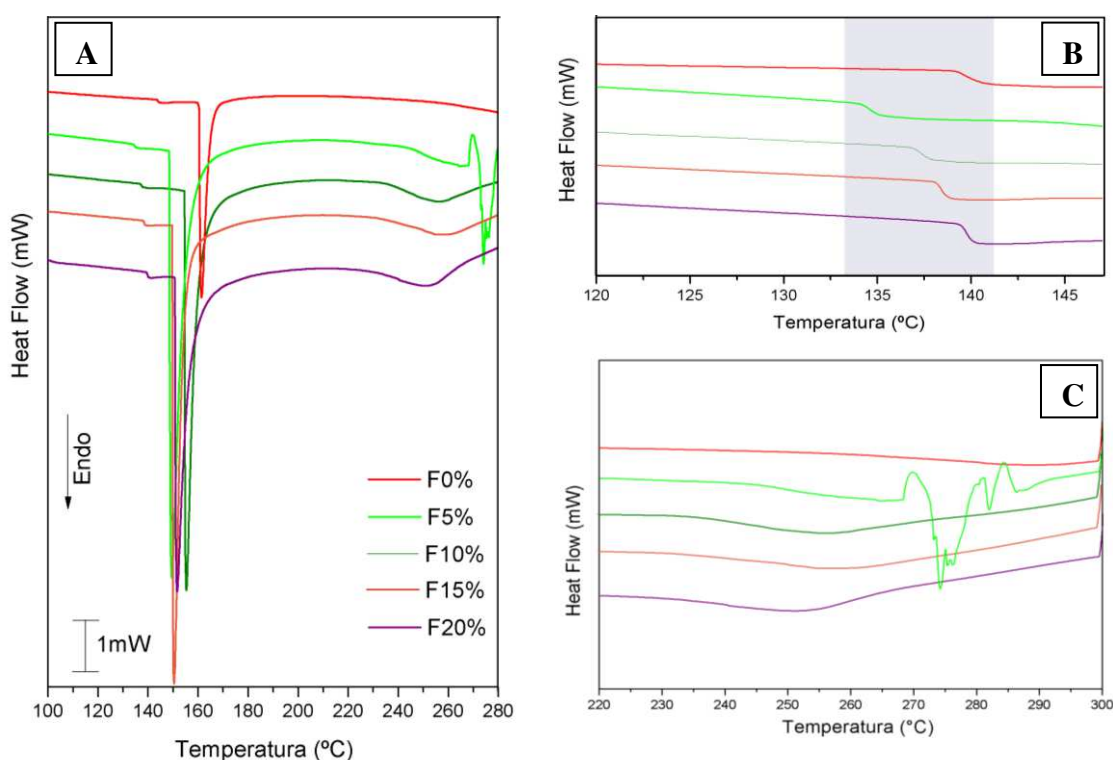
Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

A Figura 32 mostra os termogramas dos filmes ativos desenvolvidos a partir de amido e extratos fenólicos de *S. purpurea*. Como pode ser observado, as curvas de fluxo de calor de todos os materiais apresentaram um pico endotérmico proeminente na faixa de 149 °C

a 180 °C. Estes valores foram em faixas de temperatura similares para o termograma do amido nativo de *S. purpurea* realizado neste trabalho.

Analisando os dados e termogramas dos filmes desenvolvidos neste trabalho percebe-se que os valores de temperatura de pico endotérmicos (T_p), que indicam a temperatura onde ocorreria a fusão dos cristaltos de amilose e amilopectina, diminuem em comparação ao filme F0% sem extratos fenólicos EHCS(7:3). Esta observação pode indicar, que a incorporação dos compostos fenólicos, simples e heterosídicos, presentes nos extratos das casca do caule de *S. purpurea* podem ter limitado o crescimento dos cristais e também a recristalização das cadeias de amilose e amilopectina (durante a formação do filme), pois a interação dos grupos hidroxilas destes compostos, com as cadeias do polissacarídeo, dificultariam o alinhamento das mesmas e posteriormente o seu processo de cristalização. A interação de plastificantes com as cadeias poliméricas pode dificultar seu alinhamento e recristalização e esse efeito também poderia ocorrer devido à adição de qualquer aditivo com menor massa molar comparado ao amido, como os polifenóis (LUCHESE et al., 2018; MEDINA-JARAMILLO et al., 2016).

Figura 32 – (A) Termograma de DSC para os filmes F0%, F5%, F10%, F15% e F20% produzidos com amido e extratos fenólicos de seriguela (*Spondia purpurea*) obtida em atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹. (B) Região ampliada de transição vítrea (T_g). (C) Região ampliada da segunda endoterma.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Algo interessante a ser observado é o efeito de redução na temperatura de pico ocasionado pela adição dos extratos EHCS(7:3) na matriz dos filmes. A inclusão do teor de 5% de extrato impactou em uma significativa redução da T_p do filme, entretanto a medida que o teor aumentava para 10%, 15% e 20% os valores de T_p voltavam a aumentar, conforme se observa na Tabela 13. Este comportamento poderia ser explicada pelo efeito adicional de cristalinidade, tendo em vista que o excesso de extratos implicariam na possibilidade de formação de cristalitos de glicosídeos, que estão presentes nos extratos, conforme perfil químico apresentado neste trabalho (NOGUEIRA et al., 2019). Este mesmo comportamento também foi observado para a faixa de transição vítrea (T_g) dos filmes contendo diferentes teores de EHCS (7:3).

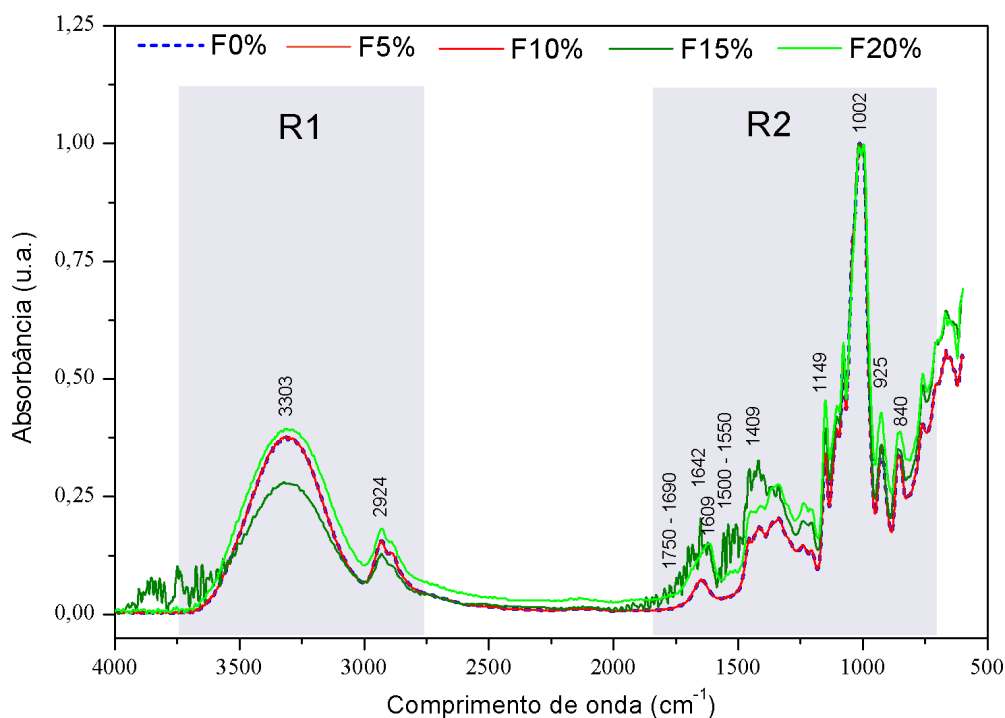
Os filmes contendo extratos apresentaram valores de entalpia superiores aos filmes apenas com amido e glicerol, o que pode ser relacionado também com o aumento de intensidade dos picos endotérmicos nos termogramas (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016). Esse dado nos fornece que, em um excesso de concentração, os extratos polifenólicos de *S. purpurea* podem não agir tão eficientemente como plastificantes, pois a ação dos plastificantes reduzem os valores de entalpia, conforme é observado em trabalhos como o de Luchese et al., (2018), Medina-Jaramillo et al., (2016) e Xiao et al., (2012). Esta observação poderia ser explicada devido ao excesso de extratos, contendo diversos compostos glicosilados, provocarem um acréscimo da cristalinidade da matriz do filme ao mesmo tempo que reduz a interação entre as cadeias poliméricas e dessa forma o pico endotérmico é reduzido.

Em ambos os filmes, nota-se um termograma semelhante entre as diferentes formulações desenvolvidas neste trabalho, com exceção de largos picos endotérmicos (segunda endoterma) na região de 250 a 260 °C, possivelmente relacionados à decomposição térmica dos materiais, no caso as cadeias do polissacarídeo e de compostos presentes nos extratos (MEDINA-JARAMILLO et al., 2017). Estes dados mostram que os materiais desenvolvidos apresentam uma boa estabilidade térmica, já evidenciados para o amido de *S. purpurea* neste trabalho e que esta estabilidade térmica não foi fortemente afetada pela adição dos compostos fenólicos da mesma espécie vegetal. Sendo que uma boa estabilidade térmica pode ampliar as aplicações do material desenvolvido no mercado de embalagens e revestimentos.

5.4.1.8 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR) em Reflexão Total Atenuada (ATR)

Na Figura 33 encontra-se o espectro de infravermelho em modo de ATR para os filmes desenvolvidos neste trabalho. A região R1 exibe bandas similares para ambos os filmes referentes a regiões de estiramento de ligações de hidrogênio O-H, em torno de 3303 cm^{-1} e de ligações C-H, em 2924 cm^{-1} presentes no amido, assim como nos compostos fenólicos e no glicerol presentes também nos filmes (FENG et al., 2018). Na região R2 encontramos as bandas relacionadas a estiramentos e deformações referentes a grupos funcionais e estruturas de carbono do polissacarídeo, glicerol e compostos fenólicos. Na região em 1750 a 1690 cm^{-1} encontramos bandas características de C=O de grupos de ácidos carboxílicos (FENG et al., 2018; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017). A região da banda em 1642 cm^{-1} pode ser atribuída a acoplamentos -OH entre agliconas (BASANTA et al., 2018) e as bandas de estiramento C=C típicas de aromáticos, entre 1600 e 1500 cm^{-1} (HAN, YU e WANG, 2018; TEDESCO, MONACO-LOURENÇO e CARVALHO, 2017).

Figura 33 – Espectro de Infravermelho em ATR para filmes controle e ativos de amido de *S. purpurea* adicionados de diferentes teores de EHCS (7:3) de *S. purpurea*.



Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

No espectro observa-se bandas entre 1200 a 900 cm^{-1} que são referentes aos estiramentos e vibrações do anel piranosídico, das ligações C-O e ligações glicosídicas que compõem a região característica para os polissacarídeos (BASANTA et al., 2018; WIERCIGROCH et al.,

2017; ZUO et al., 2017). Observou-se ainda que a região característica de estiramentos C-O-C da ligação glicosídica para polissacarídeos em torno de 1149 cm^{-1} (MEDINA-JARAMILLO et al., 2016; NGUYEN VU e LUMDUBWONG, 2016).

5.5 Aplicação como revestimento em manga minimamente processada (MMP)

5.5.1 Avaliação macroscópica

As amostras de MMP foram analisadas quanto aos parâmetros de cor, sólidos solúveis, teor de ácido ascórbico e de polifenóis extraíveis totais, como uma medida da estimativa da qualidade das amostras ao longo dos tempos de 0, 2, 4, 6, 8 e 10 dias sob refrigeração de $12 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ao longo do período também foi avaliado a aparência externa dos cubos de manga “Tommy Atkins”, como o escurecimento dos cubos e o surgimento de fungos e sinais de apodrecimento, o que tornaria o produto inviável a comercialização ou ao consumo.

Observou-se que até o tempo de 2 dias, não foi percebido maiores alterações quanto a cor aparente. A partir de 4 dias, foi percebido sinais de escurecimento (vermelho rubro) entre alguns dos cubos, para os tratamentos de 15% e 20%, possivelmente ocasionada pelo maior teor de extratos fenólicos destas formulações. Nos tempos de análise de 6 e 8 dias os sinais de escurecimentos tornaram-se mais intensos sendo observados em todos os tratamentos de revestimento e de controle. Para as amostras sem o revestimento observou-se uma aparência ressecada, com perdas na consistência e com o surgimento de fungos.

Tabela 14 – Características macroscópicas observadas nas amostras de MMP com e sem revestimento armazenadas a $12 \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao longo de 10 dias.

Tratamento	Evento observado											
	Escurecimento dos cubos de MMP						Presença de fungos ou apodrecimento					
	0	2	4	6	8	10	0	2	4	6	8	10
Controle	*	*	*	+	+	+	*	*	*	*	+	+
F0%	*	*	*	+	+	+	*	*	*	*	+	+
F5%	*	*	*	+	+	+	*	*	*	*	*	+
F10%	*	*	+	+	+	+	*	*	*	*	+	+
F15%	*	*	+	+	+	+	*	*	*	*	*	*
F20%	*	*	+	+	+	+	*	*	*	*	*	*

(*) Evento não observado; (+) Evento observado;

Fonte: Elaborado pelo autor (2018)

Figura 34 – Tratamentos realizados em diferentes tempos (T_0 , T_2 , T_4 , T_6 , T_8 e T_{10}) realizados com manga minimamente processada revestidas com filme de amido de *S. purpurea* acrescido de teores de 5%, 10%, 15% e 20% de EHCS (7:3) de *S. purpurea* e sem revestimento (Controle).



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

No tempo de 10 dias, o escurecimento das amostras de MMP foi bastante expressiva, assim como o surgimento de fungos e sinais de apodrecimento em amostras para os tratamentos controle e também revestidas apenas com amido (F0%), além de que ocorreu também o surgimento de fungos em amostras com revestimentos. Para os tratamentos com revestimentos contendo teores de 5%, 15% e 20% de extratos não se observou o surgimento de fungos, mas apenas o escurecimento, indicando que o elevado teor de compostos fenólicos pode ter favorecido ao surgimento de coloração escura na superfície da manga, o que poderia inviabilizar a comercialização do produto. Entretanto, é necessário também analisar os demais atributos físicos e químicos de qualidade para esclarecer qual tratamento proporcionou ou não a manutenção da qualidade em relação aos frutos sem revestimento, o que será apresentado nos tópicos posteriores.

5.5.2 Caracterização das amostras de MMP revestidas

5.5.2.1 Cor

As amostras de manga minimamente processadas foram avaliadas quanto aos parâmetros de cor para luminosidade (L^*), cromaticidade (C^*) e o ângulo Hue (h^*) como pode ser observado os valores obtidos e seu comportamento em cada tratamento e ao longo do período analisado na Tabela 15 e na Figura 35. A cor é um importante parâmetro em alimentos pois é possível se perceber o envelhecimento das frutas, principalmente frutas minimamente processadas, quando estão mais expostas a ação de fatores degradantes externos (SORADECH et al., 2017) .

A luminosidade é um parâmetro no qual se pode verificar o quanto a fruta perdeu seu brilho o que repercute diretamente na aceitação do consumidor ao produto final na prateleira. A redução da luminosidade pode estar associada à perda de frescor dos frutos, principalmente quando estamos falando de frutas minimamente processadas, no qual as mesmas encontram-se mais desprotegidas devido à ausência das cascas. Analisando os valores de luminosidade no tempo inicial e no tempo final de 10 dias observa-se uma diferença média de 58,6% entre o T_0 dias e T_{10} dias do experimento para os tratamentos avaliados, indicando que a presença dos extratos implica na diminuição da luminosidade nas amostras ($p > 0,05$).

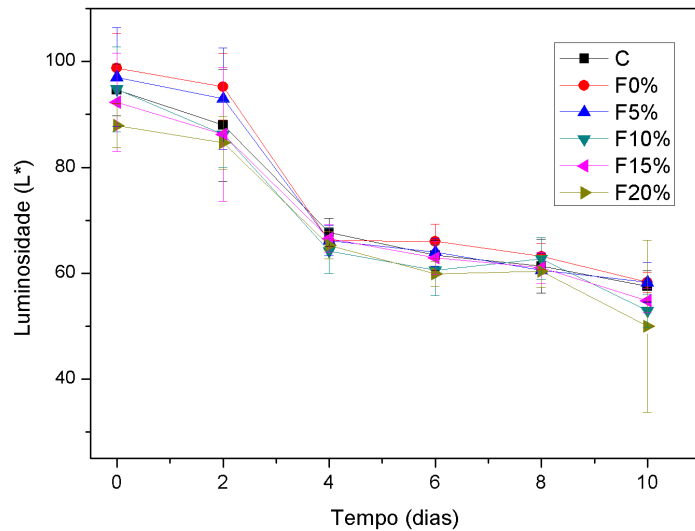
Fai e colaboradores (2016) desenvolveram filmes biodegradáveis a partir de resíduos de vegetais para o revestimento em cenouras (*Daucus carota L.*) minimamente processadas ao longo de 12 dias e observou que a luminosidade, das amostras de cenoura

revestidas com filme apresentou considerável diminuição, assim como observado neste trabalho. A redução significativa de valores de luminosidade também foi observada por Narsaiah et al., (2015) para o revestimento de mamão (*Carica papaya L.*) minimamente processado com filmes à base de alginato e um agente bactericida. Em ambos os trabalhos, entretanto houve uma melhor proteção da cor para os filmes revestidos em comparação às amostras controle, sem o revestimento. Sothornvit e Rodsamran, (2008) realizaram o revestimento de mangas minimamente processadas e das frutas inteiras com filmes comestíveis a partir da polpa de manga. Os mesmos observaram que os parâmetros de cor não sofreram redução, como luminosidade, ao longo de 6 dias. No entanto, a incorporação dos extratos fenólicos pode ter afetado os parâmetros de cor, devido a sua coloração característica tendendo à uma coloração mais escura.

Neste trabalho observou-se ao longo do experimento que as amostras com os filmes F15% e F20% apresentaram menores valores de L^* , o que pode ser explicado pelo efeito de escurecimento possivelmente induzido pela polimerização das macromoléculas fenólicas, levando a uma coloração mais escura (SORADECH et al., 2017). Os filmes F0% e F5% apresentaram melhores valores de luminosidade ao longo do período de armazenamento em comparação às amostras controle, o que implica que os mesmos foram mais eficientes na manutenção da cor das amostras de manga minimamente processadas.

A queda nos valores referentes ao croma reflete em uma redução na consistência da cor, fato comum durante a perda do frescor pela perda de umidade (FAI et al., 2016). Esta diminuição dos valores de croma está em consonância com o que foi observado para os valores de luminosidade, assim como para a caracterização do filme, onde o mesmo se mostrou suscetível a permeação de vapor de água, o que pode ter contribuído com a perda de umidade e conseqüentemente levado à redução dos valores de luminosidade e croma das amostras de MMP. O parâmetro croma, para o controle, reduziu de 100,60 em 0 dias de armazenamento para 49,88 (redução de 50,42%) após 10 dias de armazenamento, enquanto que para as amostras com revestimento houve uma redução média de 42 a 50% nos valores. Embora as amostras revestidas tenham apresentado valores de croma um pouco inferiores ao controle, possivelmente devido ao filme apresentar uma maior opacidade com o aumento do teor de extratos fenólicos, verifica-se que os filmes com revestimento apresentaram uma menor variação desses valores ao longo do tempo de realização do experimento.

Figura 35 – Efeito de revestimento sobre os parâmetros de cor (L*C*h*) para MMP armazenadas a 12°C por 10 dias.



C: $L^* = 94,91 + 25,22t - 0,5538t^2 + 0,02339 t^3; R^2 = 0,975$

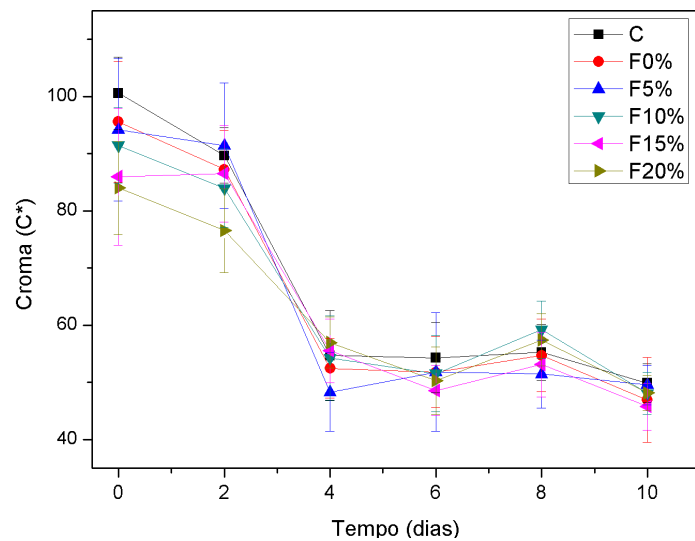
F0%: $L^* = 101,1 - 7,207 t + 0,044 t^2 + 0,0263 t^3; R^2 = 0,897$

F5%: $L^* = 99,05 - 6,124 t + 0,268 t^2 + 0,0485 t^3; R^2 = 0,923$

F10%: $L^* = 96,68 - 10,01 t + 0,932 t^2 - 0,0353 t^3; R^2 = 0,929$

F15%: $L^* = 93,80 - 6,739 t + 0,253 t^2 + 0,00418 t^3; R^2 = 0,95$

F20%: $L^* = 89,69 - 5,652 t + 0,162 t^2 + 0,00215 t^3; R^2 = 0,928$



C: $C^* = 178,8 - 6,741t + 0,08477t^2 - 0,000352 t^3; R^2 = 0,863$

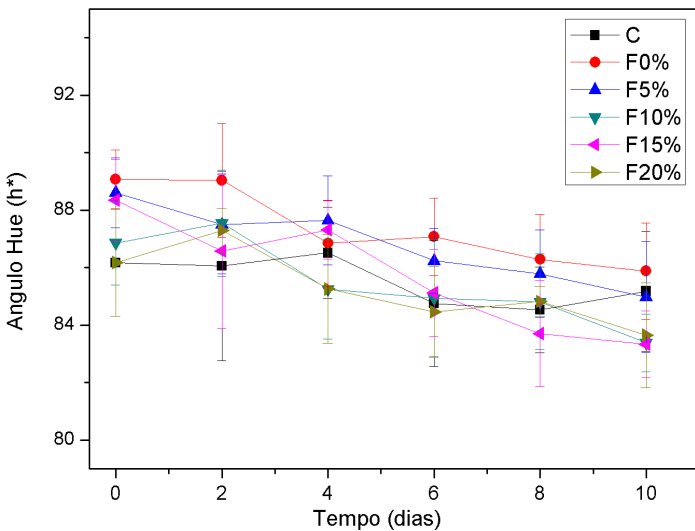
F0%: $C^* = 115,6 - 4,498t + 0,0029 t^2 - 0,000271 t^3; R^2 = 0,818$

F5%: $C^* = -60,6 + 2,35 t - 0,0220 t^2 + 0,000042 t^3; R^2 = 0,737$

F10%: $C^* = 104,7 - 4,246t + 0,0610 t^2 - 0,000296 t^3; R^2 = 0,765$

F15%: $C^* = -117,3 + 7,32t - 0,1342 t^2 + 0,000757 t^3; R^2 = 0,844$

F20%: $C^* = 109,1 - 4,43 t + 0,064 t^2 - 0,000319t^3; R^2 = 0,806$



C: $h^* = 86,06 + 0,5978 t - 0,2168 t^2 + 0,01479 t^3; R^2 = 0,812$

F0%: $h^* = 89,24 - 0,3533 t + 0,0259 t^2 + 0,00283 t^3; R^2 = 0,893$

F5%: $h^* = 88,52 - 0,3479 t + 0,0054 t^2 + 0,000618 t^3; R^2 = 95,57\%$

F10%: $h^* = 87,12 - 0,0996 t - 0,0594 t^2 + 0,00339 t^3; R^2 = 0,822$

F15%: $h^* = 88,09 - 0,1987 t - 0,0733 t^2 + 0,00440 t^3; R^2 = 0,911$

F20%: $h^* = 86,43 + 0,2876 t - 0,1456 t^2 + 0,00915 t^3; R^2 = 0,784$

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os valores de ângulo Hue revelam a mudança na coloração ou tonalidade das amostras e juntamente com os valores de croma ajudam a avaliar mudanças na coloração (ZHAO et al., 2019). Observa-se nesse trabalho que os valores de ângulo de Hue apresentaram uma variação conforme se aumentava o teor de extratos fenólicos no revestimento das amostras de MMP ($p > 0,05$). Nas amostras de MMP analisadas houve uma redução média de 1,14% para o controle e para os revestimentos de F0%, F5%, F10%, F15% e F20% respectivamente a redução de 3,58%, 4,09%, 4,02%, 5,67% e 2,94% nos valores de ângulo de Hue. A partir disso pode-se perceber que os filmes com revestimento tenderam a coloração para o vermelho, haja visto que os valores de h^* quanto mais próximos de 90° , maior a proximidade com a região do amarelo e quanto mais se aproxima do 0° , mais próximo da região do vermelho se encontra (MCGUIRE, 1992). Os valores para os filmes com concentração de extratos fenólicos de 10%, 15% e 20% apresentaram os menores valores ao longo do experimento, o que se justifica pelo escurecimento das amostras de manga minimamente processada ao longo do experimento. Estas mudanças nos valores de cor podem ser explicadas ainda devido a formação de cristais pelos compostos fenólicos e glicosídeos, que acabam interferindo na reflexão da luz (SOUZA et al., 2017).

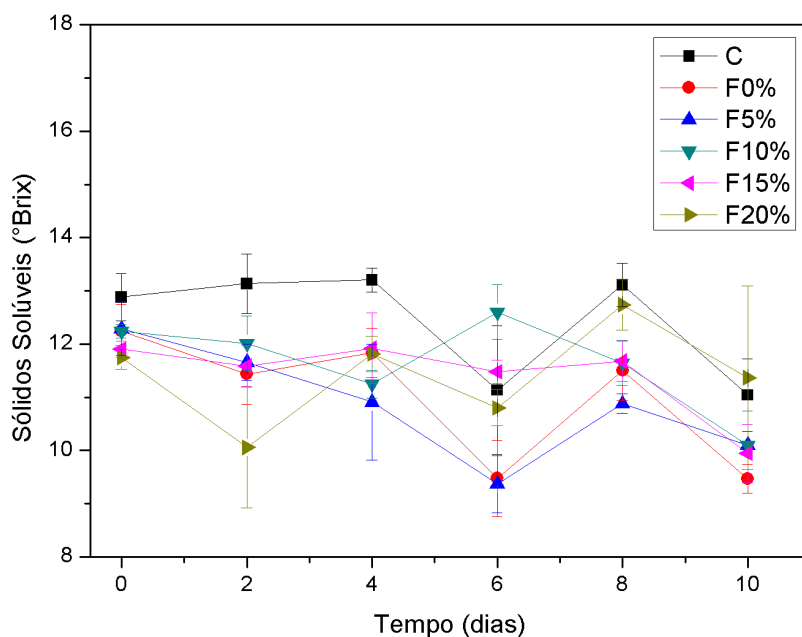
5.5.2.2 Sólidos solúveis (SS)

O teor de sólidos solúveis das amostras de manga minimamente processadas revestidas e sem revestimento podem ser observados na Figura 36 e na Tabela 15. A partir dos dados obtidos pode-se perceber que as amostras com revestimento apresentaram menor teor de sólidos solúveis ao longo do tempo quando comparados às amostras sem o revestimento. Todos os tratamentos apresentaram pouca variação no teor de SS nos primeiros 4 dias, (variação de 1,65% para o controle e de 1,98% a 3,64% para as amostras revestidas) vindo a apresentar uma variação mais significativa a partir do 6º dia ($p < 0,05$) para as amostras de MMP revestidas, sendo a variação de 1,15% para o controle e de 3,29% a 5,66% para os revestimentos.

O aumento do teor de SS ao longo do tempo de análise reflete o amadurecimento da fruta devido à quebra de carboidratos mais complexos em carboidratos mais simples, o que evidencia um aumento na taxa de respiração do fruto (NARSAIAH et al., 2015). Os revestimentos modificam a atmosfera interna podendo elevar o nível de CO_2 e/ou reduzir os níveis de O_2 , retardando assim a taxa de respiração e suprimindo a produção de etileno. Além disso, as taxas de respiração mais lentas, por sua vez, retardaram a síntese e a ação de

metabólitos que resultam na redução do teor de sólidos solúveis (NAWAB, ALAM e HASNAIN, 2017).

Figura 36 – Teor de Sólidos Solúveis (°Brix) para MMP armazenadas por 10 dias a 12°C.



Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Dessa forma, os revestimentos F0%, F5%, F10%, F15% e F20% retardaram o processo de amadurecimento dos cubos de manga, além de oferecerem uma barreira a respiração do fruto, o que reflete em um acréscimo no tempo de prateleira para as MMP revestidas. A partir do oitavo dia as amostras apresentaram elevação no teor de SS o que sugere a solubilização e hidrólise de carboidratos para as amostras de manga revestidas. Dessa forma a partir desse período poderia se esperar uma perda da eficiência do revestimento que aliado a outros fatores como alterações nos padrões de cor, poderiam prejudicar a aceitação do produto ao mercado.

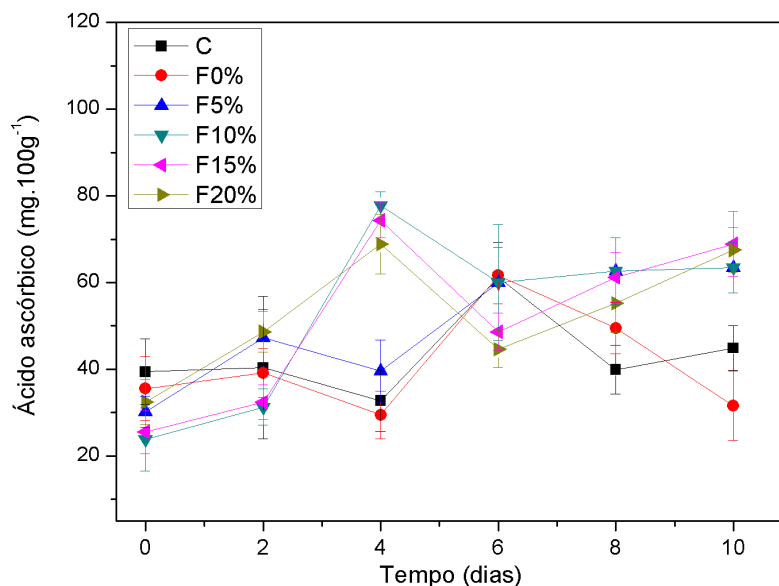
Resultados similares foram observados em outros trabalhos com revestimentos de frutas como Sothornvit e Rodsamran, (2008); Waghmare e Annapure, (2013); Narsaiah et al., (2015); Soradech et al., (2017) e Nawab, Alam e Hasnain, (2017).

5.5.2.3 Quantificação de Ácido ascórbico (Vitamina C)

O teor de ácido ascórbico presentes nas amostras de manga foi avaliado imediatamente após a retirada das amostras da câmara fria ($12 \pm 1^\circ\text{C}$). Os valores de ácido

ascórbico presentes em cada tratamento ao longo do tempo, assim como o seu comportamento ao longo dos 10 dias, podem ser observados na Figura 37 e na Tabela 15.

Figura 37 – Teor de ácido ascórbico ($\text{mg } 100\text{g}^{-1}$) para MMP armazenadas por 10 dias a $12 \pm 1^\circ\text{C}$.



C: $AA = 39,46 - 2,97t + 1,292t^2 - 0,0964t^3$, $R^2 = 0,203$; **F0%:** $AA = 37,15 - 8,14t + 3,309t^2 - 0,2556t^3$, $R^2 = 0,615$; **F5%:** $AA = 32,16 + 3,639t + 0,225t^2 - 0,0269t^3$, $R^2 = 0,84$; **F10%:** $AA = 19,73 + 16,37t - 1,739t^2 + 0,0571t^3$, $R^2 = 0,736$; **F15%:** $AA = 21,98 + 16,51t - 2,555t^2 + 0,1367t^3$, $R^2 = 0,677$; **F20%:** $AA = 30,90 + 19,38t - 4,186t^2 + 0,2618t^3$, $R^2 = 0,758$;

Fonte: Elaborado pelo autor, 2018.

Os revestimentos incorporados com ativos fenólicos mostraram-se mais eficientes na manutenção da concentração de ácido ascórbico nas amostras de MMP ao longo do tempo de análise. Os revestimentos F5%, F10%, F15% e F20% apresentaram os maiores teores após os 10 dias ($p < 0,05$), enquanto que para o revestimento F0%, sem ativos fenólicos, e a amostra controle os níveis de ácido ascórbico mantiveram-se inferiores. A presença de compostos com ação antioxidante promoveu a proteção a esta biomolécula, presente em muitas frutas, sendo uma importante vitamina para o consumo humano. Para esse parâmetro, o acréscimo de extratos da casca do caule de *S. purpurea* ofereceu uma significativa barreira contra a oxidação dessa vitamina, já que o mesmo possui em sua composição vários compostos fenólicos, desde ácidos fenólicos simples até polifenóis glicosilados, que já possuem ação antioxidante bastante relatada na literatura.

Tabela 15 – Parâmetros analisado para MMP com e sem revestimento armazenadas a 12 ± 1 °C ao longo de 10 dias.

	Dias de armazenamento (12 ± 1 °C)					
	0	2	4	6	8	10
Luminosidade (L*)						
Controle	94,65±4,89 ^{aAB}	87,96±10,02 ^{aA}	67,72±2,64 ^{bA}	63,35±2,80 ^{bcAB}	61,32±5,07 ^{bcA}	57,55±2,94 ^{cA}
F0%	98,72±6,62 ^{aA}	95,22±6,27 ^{aA}	66,81±2,85 ^{bA}	65,97±3,24 ^{bcA}	63,16±2,47 ^{bcA}	58,26±1,93 ^{cA}
F5%	97,04±9,33 ^{aAB}	92,96±9,63 ^{aA}	66,12±2,86 ^{bA}	63,92±2,61 ^{bAB}	60,52±3,21 ^{bA}	58,24±3,73 ^{bA}
F10%	94,75±8,02 ^{aAB}	86,22±6,26 ^{bA}	64,17±4,24 ^{cA}	60,56±4,77 ^{cB}	62,73±3,95 ^{cA}	52,88±3,21 ^{dA}
F15%	92,32±9,29 ^{aAB}	88,40±12,65 ^{aA}	66,55±2,59 ^{bA}	62,89±3,08 ^{bcAB}	61,01±2,92 ^{bcA}	54,82±2,29 ^{cA}
F20%	87,90±4,09 ^{aB}	84,64±4,99 ^{aA}	65,28±2,59 ^{bA}	59,90±2,34 ^{bcB}	60,32±3,03 ^{bA}	49,92±16,25 ^{cA}
Croma (C*)						
Controle	100,60±6,30 ^{aA}	89,69±4,79 ^{bA}	54,70±7,90 ^{cA}	54,29±6,14 ^{cA}	55,23±4,92 ^{cAB}	49,88±3,40 ^{cA}
F0%	95,56±10,59 ^{aAB}	87,25±6,84 ^{aAB}	52,46±5,22 ^{bA}	51,78±6,23 ^{bA}	54,71±6,36 ^{bAB}	46,90±7,43 ^{bA}
F5%	94,16±12,45 ^{aAB}	91,37±10,98 ^{aA}	48,30±6,88 ^{bA}	51,80±10,35 ^{bA}	51,47±5,96 ^{bB}	49,51±3,48 ^{bA}
F10%	91,44±6,56 ^{aAB}	83,98±6,87 ^{aAB}	54,25±7,34 ^{bcA}	51,54±6,66 ^{bcA}	59,20±5,02 ^{bA}	48,12±3,69 ^{cA}
F15%	85,98±11,98 ^{aB}	86,52±8,42 ^{aAB}	55,53±5,61 ^{bA}	48,58±4,42 ^{bA}	53,11±5,72 ^{bAB}	45,74±4,08 ^{bA}
F20%	84,00±8,15 ^{aB}	76,53±7,33 ^{aB}	56,97±4,49 ^{bA}	50,30±5,86 ^{bcA}	57,42±4,54 ^{bAB}	48,14±3,09 ^{cA}
Ângulo Hue (h*)						
Controle	86,18±1,87 ^{aC}	86,06±3,30 ^{aA}	86,51±1,58 ^{aAB}	84,75±2,19 ^{aAB}	84,53±1,49 ^{aAB}	85,18±2,08 ^{aAB}
F0%	89,07±1,03 ^{aA}	89,04±1,98 ^{aA}	86,85±1,49 ^{aAB}	87,07±1,34 ^{abA}	86,28±1,56 ^{bA}	85,88±1,68 ^{bA}
F5%	88,61±1,21 ^{aAB}	87,50±1,72 ^{abA}	87,64±1,55 ^{abA}	86,23±1,13 ^{bcAB}	85,79±1,52 ^{bcAB}	84,97±1,93 ^{cAB}
F10%	86,86±1,46 ^{abBC}	87,54±1,84 ^{aA}	85,25±1,74 ^{abcB}	84,94±2,04 ^{bcAB}	84,81±1,67 ^{bcAB}	83,74±1,01 ^{cB}
F15%	88,34±1,42 ^{aAB}	86,58±2,69 ^{abA}	87,31±1,02 ^{abAB}	85,12±1,50 ^{bcAB}	83,70±1,85 ^{cB}	83,33±1,15 ^{cB}
F20%	86,17±1,87 ^{abC}	87,29±0,77 ^{aA}	85,26±1,89 ^{abcB}	84,46±1,58 ^{bcB}	84,82±0,51 ^{bcAB}	83,65±1,86 ^{cAB}
Sólidos Solúveis (°Brix)						
Controle	12,88±0,44 ^{aA}	13,13±0,55 ^{aA}	13,20±0,22 ^{aA}	11,13±1,20 ^{bB}	13,11±0,41 ^{aA}	11,04±0,68 ^{bAB}
F0%	12,24±0,50 ^{abC}	11,43±0,56 ^{bB}	11,83±0,46 ^{abB}	9,48±0,71 ^{cC}	11,50±0,55 ^{bB}	9,46±0,27 ^{cC}
F5%	12,29±0,50 ^{aB}	11,65±0,34 ^{abB}	10,91±1,09 ^{bcC}	9,37±0,53 ^{dC}	10,87±0,18 ^{bcC}	10,1±0,64 ^{cdABC}
F10%	12,24±0,12 ^{abBC}	12,01±0,51 ^{abB}	11,24±0,26 ^{cdBC}	12,60±0,51 ^{aA}	11,64±0,42 ^{bcB}	10,81±0,85 ^{dAB}
F15%	11,90±0,15 ^{aBC}	11,59±0,34 ^{aB}	11,92±0,66 ^{aB}	11,47±0,22 ^{abB}	11,68±0,38 ^{aB}	9,94±0,54 ^{bBC}
F20%	11,74±0,22 ^{abC}	10,05±1,13 ^{cC}	11,81±0,33 ^{abB}	10,80±0,34 ^{bcB}	12,73±0,47 ^{aA}	11,36±1,72 ^{bA}
Ácido Ascórbico (mg AA 100 g⁻¹)						
Controle	39,42±7,55 ^{bA}	40,33±16,42 ^{bAB}	32,77±7,10 ^{bcD}	61,13±8,18 ^{aB}	39,91±5,66 ^{bc}	44,86±5,16 ^{bB}
F0%	35,50±7,37 ^{cdAB}	39,11±5,69 ^{cAB}	29,46±5,49 ^{dD}	61,59±6,49 ^{aB}	49,47±5,86 ^{bB}	31,54±8,02 ^{cdC}
F5%	30,20±3,61 ^{eBC}	47,28±6,52 ^{cA}	39,57±7,13 ^{dC}	84,18±6,37 ^{aA}	52,26±3,96 ^{cB}	62,69±3,79 ^{bA}
F10%	23,79±7,27 ^{cC}	31,26±4,16 ^{cB}	77,74±3,16 ^{aA}	60,01±13,41 ^{bB}	62,67±7,72 ^{bA}	63,45±5,82 ^{bA}
F15%	25,53±5,07 ^{dC}	32,28±3,96 ^{dB}	74,32±4,07 ^{aAB}	48,63±4,30 ^{cC}	61,18±5,64 ^{bA}	68,92±7,53 ^{aA}
F20%	32,41±5,16 ^{dABC}	48,59±4,71 ^{bcA}	68,84±6,88 ^{aB}	44,61±4,26 ^{cC}	55,19±6,75 ^{bAB}	67,51±5,26 ^{aA}

AA: ácido ascórbico; EAG: equivalente ácido gálico. Médias seguidas de mesma letra minúscula na mesma linha e mesma letra maiúscula na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A manutenção do teor de ácido ascórbico, assim como a acidez total, para vários frutos tratados com revestimentos comestíveis foi previamente relatada por muitos pesquisadores. Os resultados obtidos neste trabalho são consistentes com os resultados do trabalho realizado por Nawab, Alam e Hasnain, (2017) sobre o revestimento de tomates por amido da amêndoa de manga, onde os mesmos observaram que os revestimentos auxiliavam na manutenção dos teores de ácido ascórbico nos frutos. Gol, Patel e Rao, (2013) elaboraram revestimentos para morangos usando carboximetilcelulose e um agente fungicida, verificando a manutenção dos teores de ácido ascórbico nas frutas revestidas. Vários fatores levam à

redução dos níveis de ácido ascórbico ou vitamina C, tais como a degradação pelo aumento da temperatura, oxidação, aumento da taxa de respiração pelos frutos, entre outros. Produtos minimamente processados estão mais expostos a condições que favorecem reações antioxidantes de defesa pelas frutas, o que pode consumir os níveis do ácido ascórbico nas mesmas (ROBLES-SÁNCHEZ et al., 2009) .

5 CONCLUSÃO

O método de extração dos polissacarídeos utilizados na matriz polimérica dos filmes mostrou-se eficiente, embora não se tenham realizado nesse momento a comparação com outros métodos descritos na literatura. A partir da análise elementar, verificou-se a ausência de nitrogênio e enxofre na amostra de amido, o que pode indicar uma maior pureza do polissacarídeo extraído, além de um baixo teor de cinzas. O amido do mesocarpo de *S. purpurea* apresentou um percentual elevado de amilose, o que contribui na formação de filmes.

O amido obtido teve sua estrutura confirmada por FT-IR, RMN do ^1H e ^{13}C , através de bandas e sinais de deslocamento químico específicos para os anéis piranosídico da D-glicose, no amido. Quanto a cristalinidade, o amido apresentou padrão do tipo A e partir da análise térmica pode-se verificar uma boa estabilidade térmica do polissacarídeo. A morfologia dos grânulos de amido mostrou que os mesmos possuem formato esférico, entretanto o processo de clareamento com etanol pode ter danificado a estrutura de parte dos grânulos.

A análise dos extratos hidroalcoólicos das cascas do caule de *S. purpurea* por meio da técnica de cromatografia líquida de ultra eficiência acoplada a um espectrômetro de massas de alta resolução (UPLC – QTOF - MS^E) permitiu a identificação tentativamente de 35 compostos químicos pertencentes a diferentes classes de metabólitos secundários, sendo encontrados ácidos orgânicos simples, ácidos fenólicos, taninos e galotaninos, flavonoides, flavanoides, benzofenonas e ainda dois compostos que não puderam ser identificados. Neste trabalho foi possível identificar uma variedade de compostos químicos presentes na espécie *Spondia purpurea* e que pode fornecer uma importante fonte de consulta para futuros trabalhos.

A análise antioxidante dos extratos por meio do teor de inibição do radical DPPH em comparação aos antioxidantes usados como padrões, ácido ascórbico e BHT, mostrou um alto percentual de inibição do radical DPPH, o que repercute em uma elevada atividade antioxidante para os compostos constituintes do extrato. A avaliação da atividade antimicrobiana também se mostrou satisfatória, pois houve a inibição do crescimento das bactérias *E. coli*, *S. entérica*, *L. monocytogenes* e *S. aureus* nas concentrações testadas. Para as bactérias *L. monocytogenes* e *S. aureus* foi observada CBM igual ao valor da CIM, o que reflete possivelmente em uma CBM ainda menor para estes microrganismos patógenos. Para *E. coli*, *S. enterica* não foi observado o valor de CBM, o que indica a necessidade de realização de testes com concentrações ainda maiores. Estes resultados mostram que o uso do extrato da casca do caule de *S. purpurea* incorporado nos filmes podem fornecer uma potente ação antioxidante e antimicrobiana, principalmente com bactérias do grupo das gram-positivas.

Os filmes desenvolvidos a partir do amido com diferentes percentuais, 0% a 20%, de extratos fenólicos de *Spondia purpurea*, mostrou que a composição química dos extratos possibilitou alterações mecânicas consideráveis nos filmes desenvolvidos, sendo observado à medida que a concentração de extrato aumentava uma redução da resistência à tração, aumento dos valores de alongação à ruptura e diminuição do módulo de elasticidade. Esse comportamento mecânico pode ter sido influenciado pela ação adicional de plastificante de alguns componentes fenólicos presentes nos extratos, no entanto na concentração de 20%, houve comportamento diferenciado, o que pode indicar um limite da capacidade de solubilidade dos extratos na dispersão filmogênica. Observou-se ainda que o percentual de extratos não foi significativo para mudanças nas propriedades de barreira ao vapor de água, mas contribuiu com o aumento da solubilidade, espessura e opacidade dos filmes desenvolvidos, em comparação à formulação apenas com amido e glicerol.

Na aplicação das formulações dos filmes na forma de revestimentos por imersão em mangas minimamente processadas verificou-se que as formulações com maiores teores de extrato possibilitaram uma melhor preservação dos teores de alguns indicadores de qualidade em frutas, como o ácido ascórbico. Os revestimentos com extratos fenólicos ainda contribuíram com a manutenção dos teores de açúcares complexos, tendo-se em vista que o teor de sólidos solúveis se manteve abaixo do controle, indicando que para o controle, houve uma maior degradação dos açúcares em cadeias mais simples, aumentando assim os valores de sólidos solúveis. Isso pode refletir possivelmente em uma eficiência de barreira a oxigênio.

Os revestimentos com elevados teores de extratos, de 10% a 20% possibilitaram maiores alterações nos parâmetros de cor, do amarelo ao vermelho, ao longo dos 10 dias do armazenamento sob refrigeração à 12 ± 1 °C. No entanto, estas formulações possibilitaram uma maior proteção contra a deterioração biológica e surgimento de fungos nas amostras de manga minimamente processadas ao longo do armazenamento. Analisando no geral, as formulações de 5% e 10% apresentaram resultados mais satisfatórios para uma aplicação em mercado, pois os revestimentos com estes teores de ativos fenólicos mostraram uma contribuição na manutenção de parâmetros de qualidade para as amostras de manga minimamente processadas, que foram analisadas neste trabalho, além disso mantiveram menores alterações de cor e escurecimento ao longo do armazenamento, características visuais importantes para a aceitação do consumidor final.

REFERÊNCIAS

AACC (American Association Cereal Chemist). **Approved methods**. 61 - 03. 8 ed. Saint Paul, 1995.

ABU-REIDAH, I. M.; ALI-SHTAYEH, M. S.; JAMOUS, R. M.; ARRÁEZ-ROMÁN, D.; SEGURA-CARRETERO, A. HPLC-DAD-ESI-MS/MS screening of bioactive components from *Rhus coriaria* L. (Sumac) fruits. **Food Chemistry**, Nablus, Palestine. v. 166, p. 179–191, 2015.

ALBAYRAK, S.; ATASAGUN, B.; AKSOY, A. Comparison of phenolic components and biological activities of two *Centaurea* sp. obtained by three extraction techniques. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, Kayseri, Turkey. v. 10, n. 6, p. 599–606, 2017.

ALI, A.; CHEN, Y.; LIU, H.; YU, L.; BALOCH, Z.; KHALID, S.; ZHU, J.; CHEN, L. Starch-based antimicrobial films functionalized by pomegranate peel. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guangzhou, China n. xxxx, 2018.

AMAGLIANI, L.; O'REGAN, J.; KELLY, A. L.; O'MAHONY, J. A. Chemistry, structure, functionality and applications of rice starch. **Journal of Cereal Science**, Cork, Ireland. v. 70, p. 291–300, 2016.

ALMEIDA, C. L. F. de; BRITO, S. A.; SANTANA, T. I.; COSTA, H. B. A. C.; JUNIOR, C. H. R. de C.; SILVA, M. V.; ALMEIDA, L. L.; ROLIM, L. A.; SANTOS, V. L.; WANDERLEY, A. G.; SILVA, T. G. *Spondias purpurea* L. (Anacardiaceae): Antioxidant and Antiulcer Activities of the Leaf Hexane Extract. **Hindawi Oxidative Medicine and Cellular Longevity**. Recife, Pernambuco, Brazil. v. 2017, 2017.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting **ASTM D882-00**. Philadelphia, 9 p. 2001.

AZEREDO, H. M. C.; MORRUGARES-CARMONA, R.; WELLNER, N.; CROSS, K.; BAJKA, B.; WALDRON, K. W. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, Fortaleza, Ceará, Brazil. v. 198, p. 101–106, 2016.

BARREIROS, A. L. B. S.; DAVID, J. M.; DAVID, J. P. Estresse oxidativo: relação entre geração de espécies reativas e defesa do organismo. **Química Nova**, Salvador, Bahia, Brasil. v. 29, n. 1, p. 113–123, 2006.

BARTNIK, M.; FACEY, P. C. **Glycosides**. [s.l.] Elsevier Inc., Chapter, Kingston, Jamaica, 2017.

BASANTA, M. F.; ROJAS, A. M.; MARTINEFSKI, M. R.; TRIPODI, V. P.; DE'NOBILI, M. D.; FISSORE, E. N. Cherry (*Prunus avium*) phenolic compounds for antioxidant preservation at food interfaces. **Journal of Food Engineering**, Buenos Aires, Argentina. v. 132 AISC, n. June, p. 15–25, 2018.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Warsaw, Poland. v. 98, p. 348–356, 2017.

BICAS, J. L.; MOLINA, G.; DIONÍSIO, A. P.; BARROS, F. F. C.; WAGNER, R.; MARÓSTICA, M. R.; PASTORE, G. M. Volatile constituents of exotic fruits from Brazil. **Food Research International**, Ouro Branco, Minas Gerais, Brazil. v. 44, n. 7, p. 1843–1855, 2011.

BRANDT, A. L.; CASTILLO, A.; HARRIS, K. B.; KEETON, J. T.; HARDIN, M. D.; TAYLOR, T. M. Inhibition of *Listeria monocytogenes* by Food Antimicrobials Applied Singly and in Combination. **Journal of Food Science**, Texas, United States. v. 75, n. 9, 2010.

BRITO, A.; RAMIREZ, J. E.; ARECHE, C.; SEPÚLVEDA, B.; SIMIRGIOTIS, M. J. HPLC-UV-MS profiles of phenolic compounds and antioxidant activity of fruits from three citrus species consumed in Northern Chile. **Molecules**, Antofagasta, Chile. v. 19, n. 11, p. 17400–17421, 2014.

BULUT, S.; SCHICK, C. Devitrification of the amorphous fractions of starch during gelatinisation. **Carbohydrate Polymers**, Rostock, Germany. v. 90, n. 1, p. 140–146, 2012.

CAMPOS, C. A.; GERSCHENSON, L. N.; FLORES, S. K. Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity. **Food and Bioprocess Technology**, Buenos Aires, Argentina. v. 4, n. 6, p. 849–875, 2010.

CARDOSO, M. B.; SAMIOS, D.; SILVEIRA, N. P. Study of protein detection and ultrastructure of brazilian rice starch during alkaline extraction. **Starch/Staerke**, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil. v. 58, n. 7, p. 345–352, 2006.

CAROCHO, M.; MORALES, P.; FERREIRA, I. C. F. R. Antioxidants: Reviewing the chemistry, food applications, legislation and role as preservatives. **Trends in Food Science and Technology**, Bragança, Portugal. v. 71, n. October 2017, p. 107–120, 2018.

CARVALHO-SILVA, L. B. DE; DIONÍSIO, A. P.; PEREIRA, A. C. DA S.; WURLITZER, N. J.; BRITO, E. S. DE; BATAGLION, G. A.; BRASIL, I. M.; EBERLIN, M. N.; LIU, R. H. Antiproliferative, antimutagenic and antioxidant activities of a Brazilian tropical fruit juice. **LWT - Food Science and Technology**, Alfenas, Minas Gerais, Brazil. v. 59, n. 2P2, p. 1319–1324, 2014.

CASTRO, D. S.; NUNES, J. S.; SILVA, F. B.; OLIVEIRA, T. K.; SILVA, L. M.; CARVALHO, T.; MARQUES, G.; CRISTINA, R.; BONOMO, F.; FRANCO, M. Determinação da Atividade de CMC_{Case} e FPase da Estipe Fúngica *Rhizopus* sp. Através da Bioconversão do Resíduo de Seriguela (*Spondias purpurea* L.) Evaluation of CMC_{Case} Activity and FPase of *Rhizopus* sp. Stipe Through the Bioconversion of Red Mombin Re. **Ciencias Biológicas da Saúde**, Campina Grande, Paraíba, Brasil, v. 9, n. 1, p. 145–150, 2011.

CAZÓN, P.; VELAZQUEZ, G.; RAMÍREZ, J. A.; VÁZQUEZ, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, Querétaro, Mexico. v. 68, p. 136–148, 2017.

CERQUEIRA, M. Â. P. R. Edible Packaging. **Reference Module in Food Science**, Braga, Portugal. p. 1–4, 2018.

- CHAN, S. Y.; CHOO, W. S.; YOUNG, D. J.; LOH, X. J. Pectin as a rheology modifier Origin, structure, commercial. **Carbohydrate Polymers**, Selangor Darul Ehsan, Malaysia. v. 161, p. 118–139, 2017.
- CHEN, C.; WANG, L.; WANG, R.; LUO, X.; LI, Y.; LI, J.; LI, Y.; CHEN, Z. Phenolic contents, cellular antioxidant activity and antiproliferative capacity of different varieties of oats. **Food Chemistry**, Wuxi, China. v. 239, p. 260–267, 2018.
- CHEN, X.; GUO, L.; CHEN, P.; XU, Y.; HAO, H.; DU, X. Investigation of the high-amylose maize starch gelatinization behaviours in glycerol-water systems. **Journal of Cereal Science**, Hefei, China v. 77, p. 135–140, 2017.
- CHOI, I.; EUN, S.; CHANG, Y.; LACROIX, M.; HAN, J. LWT - Effect of oxidized phenolic compounds on cross-linking and properties of biodegradable active packaging film composed of turmeric and gelatin. **LWT - Food Science and Technology**, Republic of Korea. v. 93, n. December 2017, p. 427–433, 2018.
- COSTA, A. F. DE S.; AMORIM, J. D. P. DE; ALMEIDA, F. C. G.; LIMA, I. D. DE; PAIVA, S. C. DE; ROCHA, M. A. V.; VINHAS, G. M.; SARUBBO, L. A. Dyeing of bacterial cellulose films using plant-based natural dyes. **International Journal of Biological Macromolecules**, Caruaru, Pernambuco, Brazil. v. 121, p. 580–587, 2019.
- CRUZ-GÁLVEZ, A. M.; CASTRO-ROSAS, J.; RODRÍGUEZ-MARÍN, M. L.; CADENA-RAMÍREZ, A.; TELLEZ-JURADO, A.; TOVAR-JIMÉNEZ, X.; CHAVEZ-URBIOLA, E. A.; ABREU-CORONA, A.; GÓMEZ-ALDAPA, C. A. Antimicrobial activity and physicochemical characterization of a potato starch-based film containing acetonetic and methanolic extracts of *Hibiscus sabdariffa* for use in sausage. **LWT - Food Science and Technology**, Hidalgo, Mexico. v. 93, p. 300–305, 2018.
- CUNHA, A. G.; BRITO, E. S.; MOURA, C. F. H.; RIBEIRO, P. R. V.; MIRANDA, M. R. A. UPLC–qTOF-MS/MS-based phenolic profile and their biosynthetic enzyme activity used to discriminate between cashew apple (*Anacardium occidentale L.*) maturation stages. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, Fortaleza, Ceará, Brazil. v. 1051, p. 24–32, 2017.
- DEHGHANI, S.; HOSSEINI, S. V.; REGENSTEIN, J. M. Edible films and coatings in seafood preservation: A review. **Food Chemistry**, Karaj, Iran. v. 240, p. 505–513, 2018.
- DIAS-SOUZA, M. V.; SANTOS, R. M. DOS; SIQUEIRA, E. P. DE; FERREIRA-MARÇAL, P. H. Antibiofilm activity of cashew juice pulp against *Staphylococcus aureus*, high performance liquid chromatography/diode array detection and gas chromatography-mass spectrometry analyses, and interference on antimicrobial drugs. **Journal of Food and Drug Analysis**, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brazil. v. 25, n. 3, p. 589–596, 2017.
- DOMÍNGUEZ, R.; BARBA, F. J.; GÓMEZ, B.; PUTNIK, P.; BURSAĆ KOVAČEVIĆ, D.; PATEIRO, M.; SANTOS, E. M.; LORENZO, J. M. Active packaging films with natural antioxidants to be used in meat industry: A review. **Food Research International**, San Cibrao das Viñas, Ourense, Spain. v. 113, n. July, p. 93–101, 2018.

DORTA, E.; GONZÁLEZ, M.; LOBO, M. G.; SÁNCHEZ-MORENO, C.; ANCOS, B. DE. Screening of phenolic compounds in by-product extracts from mangoes (*Mangifera indica L.*) by HPLC-ESI-QTOF-MS and multivariate analysis for use as a food ingredient. **Food Research International**, Tenerife, Spain. v. 57, p. 51–60, 2014.

DUTTA, P. K.; TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, J. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, Allahabad, India. v. 114, n. 4, p. 1173–1182, 2009.

ENCARNAÇÃO, S.; MELLO-SAMPAYO, C. DE; GRAÇA, N. A. G.; CATARINO, L.; SILVA, I. B. M. DA; LIMA, B. S.; SILVA, O. M. D. Total phenolic content, antioxidant activity and pre-clinical safety evaluation of an *Anacardium occidentale* stem bark Portuguese hypoglycemic traditional herbal preparation. **Industrial Crops and Products**, Lisbon, Portugal. v. 82, p. 171–178, 2016.

ENGELS, C.; GÄNZLE, M. G.; SCHIEBER, A. Fast LC – MS analysis of gallotannins from mango (*Mangifera indica L.*) kernels and effects of methanolysis on their antibacterial activity and iron binding capacity. **Food Research Internacional**, Alberta, Canada. v. 45, n. 1, p. 422–426, 2012.

ENGELS, C.; GRÄTER, D.; ESQUIVEL, P.; JIMÉNEZ, V. M.; GÄNZLE, M. G.; SCHIEBER, A. Characterization of phenolic compounds in jocote (*Spondias purpurea L.*) peels by ultra high-performance liquid chromatography/electrospray ionization mass spectrometry. **Food Research International**, Alberta, Canada v. 46, n. 2, p. 557–562, 2012.

ESTRADA-LEÓN, R. J.; MOO-HUCHIN, V. M.; RÍOS-SOBERANIS, C. R.; BETANCUR-ANCONA, D.; MAY-HERNÁNDEZ, L. H.; CARRILLO-SÁNCHEZ, F. A.; CERVANTES-UC, J. M.; PÉREZ-PACHECO, E. The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch. **Food Hydrocolloids**, Calkiní, Campeche, Mexico. v. 57, p. 1–9, 2016.

FABRA, M. J.; FALCÓ, I.; RANDAZZO, W.; SÁNCHEZ, G.; LÓPEZ-RUBIO, A. Antiviral and antioxidant properties of active alginate edible films containing phenolic extracts. **Food Hydrocolloids**, Valencia, Spain. v. 81, p. 96–103, 2018.

FAI, A. E. C.; ALVES DE SOUZA, M. R.; BARROS, S. T. DE; BRUNO, N. V.; FERREIRA, M. S. L.; GONÇALVES, T. C. B. D. A.; BRANCO DE ANDRADE, E. C. Development and evaluation of biodegradable films and coatings obtained from fruit and vegetable residues applied to fresh-cut carrot (*Daucus carota L.*). **Postharvest Biology and Technology**, Rio de Janeiro, Brazil. v. 112, p. 194–204, 2016.

FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A.; IBARZ, A. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, Lleida, Spain. v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

FELTON, L. A. Mechanisms of polymeric film formation. **International Journal of Pharmaceutics**, Albuquerque, United States. v. 457, n. 2, p. 423–427, 2013.

FENG, C. Y.; LI, S. S.; YIN, D. D.; ZHANG, H. J.; TIAN, D. K.; WU, Q.; WANG, L. J.; SU, S.; WANG, L. S. Rapid determination of flavonoids in plumules of sacred lotus cultivars and assessment of their antioxidant activities. **Industrial Crops and Products**, Beijing, China. v. 87, p. 96–104, 2016.

FENG, M.; YU, L.; ZHU, P.; ZHOU, X.; LIU, H.; YANG, Y.; ZHOU, J.; GAO, C.; BAO, X.; CHEN, P. Development and preparation of active starch films carrying tea polyphenol. **Carbohydrate Polymers**, Guangzhou, China. v. 196, n. May, p. 162–167, 2018.

FERNANDEZ-PAN, Idoya; CABALLERO, Juan Ignacio Mate. Biopolymers for Edible Films and Coatings in Food Applications. In: *Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings*. PLACKETT, David. Roskilde - Denmark: John Wiley and Sons, Pamplona, Spain 2011. Cap 12, p. 233-252.

FRIEDMAN, M.; LEVIN, C. E.; HENIKA, P. R. Addition of phytochemical-rich plant extracts mitigate the antimicrobial activity of essential oil/wine mixtures against *Escherichia coli* O157:H7 but not against *Salmonella enterica*. **Food Control**, United States. v. 73, p. 562–565, 2017.

GALUS, S.; KADZIŃSKA, J. Food applications of emulsion-based edible films and coatings. **Trends in Food Science and Technology**, Warsaw, Poland. v. 45, n. 2, p. 273–283, 2015.

GANIARI, S.; CHOULITOU, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. **Trends in Food Science and Technology**, Zografou, Athens, Greece. v. 68, p. 70–82, 2017.

GARAVAND, F.; ROUHI, M.; RAZAVI, S. H.; CACCIOTTI, I.; MOHAMMADI, R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Karaj, Iran. v. 104, p. 687–707, 2017.

GARCÍA, N. L.; FAMÁ, L.; DUFRESNE, A.; ARANGUREN, M.; GOYANES, S. A comparison between the physico-chemical properties of tuber and cereal starches. **Food Research International**, Buenos Aires, Argentina. v. 42, n. 8, p. 976–982, 2009.

GOL, N. B.; PATEL, P. R.; RAO, T. V. R. Improvement of quality and shelf-life of strawberries with edible coatings enriched with chitosan. **Postharvest Biology and Technology**, Gujarat, India. v. 85, p. 185–195, 2013.

GOMAA, M.; HIFNEY, A. F.; FAWZY, M. A.; ABDEL-GAWAD, K. M. Use of seaweed and filamentous fungus derived polysaccharides in the development of alginate-chitosan edible films containing fucoidan: Study of moisture sorption, polyphenol release and antioxidant properties. **Food hydrocolloids**, Assiut, Egypt. v. 82, p. 239–247, 2018.

GOMAND, S. V.; VERWIMP, T.; GOESAERT, H.; DELCOUR, J. A. Structural and physicochemical characterisation of rye starch. **Carbohydrate Research**, Leuven, Belgium. v. 346, n. 17, p. 2727–2735, 2011.

GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**, Valencia, Spain. v. 35, n. 1, p. 42–51, 2014.

GONTARD, N.; ANGELLIER-COUSSY, H.; CHALIER, P.; GASTALDI, E.; GUILLARD, V.; GUILLAUME, C.; PEYRON, S. Food Packaging Applications of Biopolymer-Based Films. In: **Biopolymers - New Materials for Sustainable Films and Coatings**. PLACKETT, David. Roskilde - Denmark: John Wiley and Sons, Montpellier, France, 2011. Cap 12, p. 213-228.

GONZÁLEZ-CRUZ, L.; MONTAÑEZ-SOTO, J. L.; CONDE-BARAJAS, E.; NEGRETE-RODRÍGUEZ, M. DE LA L. X.; FLORES-MORALES, A.; BERNARDINO-NICANOR, A. Spectroscopic, calorimetric and structural analyses of the effects of hydrothermal treatment of rice beans and the extraction solvent on starch characteristics. **International Journal of Biological Macromolecules**, Celaya, Mexico, 8p. 2017.

HAMDI, A.; VIANE, J.; MAHJOUB, M. A.; MAJOULI, K.; GAD, M. H. H.; KHARBACH, M.; DEMEYER, K.; MARZOUK, Z.; HEYDEN, Y. VANDER. Polyphenolic contents, antioxidant activities and UPLC–ESI-MS analysis of *Haplophyllum tuberculatum* A. Juss leaves extracts. **International Journal of Biological Macromolecules**, Brussels, Belgium, 2017.

HAN, Y.; YU, M.; WANG, L. Preparation and characterization of antioxidant soy protein isolate films incorporating licorice residue extract. **Food Hydrocolloids**, Harbin, China. v. 75, p. 13–21, 2018.

HASSAN, B.; CHATHA, S. A. S.; HUSSAIN, A. I.; ZIA, K. M.; AKHTAR, N. Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, Faisalabad, Pakistan. v. 109, p. 1095–1107, 2018.

HAYAKAWA, K.; TANAKA, K.; NAKAMURA, T.; ENDO, S.; HOSHINO, T. Quality characteristics of waxy hexaploid wheat (*Triticum aestivum* L.): Properties of starch gelatinization and retrogradation. **Cereal Chemistry**, Iruma, Saitama, Japan. v. 74, n. 5, p. 576–580, 1997.

HOFMANN, T.; NEBEHAJ, E.; STEFANOVITS-BÁNYAI, É.; ALBERT, L. Antioxidant capacity and total phenol content of beech (*Fagus sylvatica* L.) bark extracts. **Industrial Crops and Products**, Sopron, Hungary. v. 77, p. 375–381, 2015.

HOMER, S.; KELLY, M.; DAY, L. Determination of the thermo-mechanical properties in starch and starch/gluten systems at low moisture content - A comparison of DSC and TMA. **Carbohydrate Polymers**, Werribee, Australia. v. 108, n. 1, p. 1–9, 2014.

HORNUNG, P. S.; ÁVILA, S.; LAZZAROTTO, M.; SILVEIRA LAZZAROTTO, S. R. DA; ANDRADE DE SIQUEIRA, G. L. DE; SCHNITZLER, E.; RIBANI, R. H. Enhancement of the functional properties of Dioscoreaceas native starches: Mixture as a green modification process. **Thermochimica Acta**, Curitiba, Paraná, Brazil. v. 649, p. 31–40, 2017.

HOYOS-LEYVA, J. D.; ALONSO-GOMEZ, L.; RUEDA-ENCISO, J.; YEE-MADEIRA, H.; BELLO-PEREZ, L. A.; ALVAREZ-RAMIREZ, J. Morphological, physicochemical and functional characteristics of starch from *Marantha ruiziana* Koern. **LWT - Food Science and Technology**, Apartado Postal, Mexico. v. 83, p. 150–156, 2017a.

HOYOS-LEYVA, J. D.; BELLO-PÉREZ, L. A.; ALVAREZ-RAMIREZ, J.; AGAMA-ACEVEDO, E. Structural characterization of aroid starches by means of chromatographic techniques. **Food Hydrocolloids**, Morelos, Mexico. v. 69, p. 97–102, 2017b.

HUANG, J.; SHANG, Z.; MAN, J.; LIU, Q.; ZHU, C.; WEI, C. Comparison of molecular structures and functional properties of high-amylose starches from rice transgenic line and commercial maize. **Food Hydrocolloids**, Yangzhou, China. v. 46, p. 172–179, 2015.

IRISSIN-MANGATA, J.; GONTARD, N.; BAUDUIN, G.; BERNARD BOUTEVIN. New plasticizers for wheat gluten films. **European Polymer Journal**, v. 37, Cedex, France p. 1533–1541, 2001.

JAN, K. N.; PANESAR, P. S.; RANA, J. C.; SINGH, S. Structural, thermal and rheological properties of starches isolated from Indian quinoa varieties. **International Journal of Biological Macromolecules**, Longowal, India. v. 102, p. 315–322, 2017.

JOB, U. Plasticization and antiplasticization in amorphous food systems. **Current Opinion in Food Science**, San Luis Obispo, United States. v. 21, p. 72–78, 2018.

KAM, W. Y. J.; MIRHOSSEINI, H.; ABAS, F.; HUSSAIN, N.; HEDAYATNIA, S.; FLORENCE CHONG, H. L. Antioxidant activity enhancement of biodegradable film as active packaging utilizing crude extract from durian leaf waste. **Food Control**, Selangor, Malaysia. v. 90, p. 66–72, 2018.

KIM, B.; WOO, S.; KIM, M.-J.; KWON, S.-W.; LEE, J.; SUNG, S. H.; KOH, H.-J. Identification and quantification of flavonoids in yellow grain mutant of rice (*Oryza sativa* L.). **Food Chemistry**, Karaj, Iran. v. 241, p. 154–162, 2018.

KIM, J. H.; KIM, H. Y.; YANG, S. Y.; KIM, J.-B.; JIN, C. H.; KIM, Y. H. Inhibitory activity of (–)-epicatechin-3,5-O-digallate on α -glucosidase and in silico analysis. **International Journal of Biological Macromolecules**, Jeongeup, Republic of Korea, 2017.

KIM, J. Y.; KIM, M. J.; YI, B.; OH, S.; LEE, J. Antioxidant properties of ascorbic acid in bulk oils at different relative humidity. **Food Chemistry**, Suwon, Republic of Korea. v. 176, p. 302–307, 2015.

KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Pennsylvania, United States. v. 50, n. 14, p. 3912–3918, 2002.

KHANEGHAH, A. M.; HASHEMI, S. M. B.; LIMBO, S. Antimicrobial agents and packaging systems in antimicrobial active food packaging: An overview of approaches and interactions. **Food and Bioproducts Processing**, Campinas, São Paulo, Brazil. v. 111, p. 1–19, 2018.

- KHALIFA, I.; BARAKAT, H.; EL-MANSY, H. A.; SOLIMAN, S. A. Preserving apple (*Malus domestica* var. *Anna*) fruit bioactive substances using olive wastes extract-chitosan film coating. **Information Processing in Agriculture**, Qaliuobia, Egypt. v. 4, n. 1, p. 90–99, 2017.
- KUMAR, S.; SINGH, A.; KUMAR, B. Identification and characterization of phenolics and terpenoids from ethanolic extracts of *Phyllanthus* species by HPLC-ESI-QTOF-MS/MS. **Journal of Pharmaceutical Analysis**, Uttar Pradesh, India. v. 7, n. 4, p. 214–222, 2017.
- KUREK, M.; ŠČETAR, M.; GALIĆ, K. Edible coatings minimize fat uptake in deep fat fried products: A review. **Food Hydrocolloids**, Zagreb, Croatia. v. 71, p. 225–235, 2017.
- LARKIN, P. IR and Raman Spectra-Structure Correlations: characteristic group frequencies. **Infrared and Raman Spectroscopy**, p. 73–115, 2011.
- LEONEL, M. .; CARMO, E. L. DO; LEONEL, S. .; FRANCO, C. M. L.; CAMPANHA, R. B. Extração e caracterização do amido de diferentes genótipos de bananeira. **Rev. Bras. Frutic.**, Botucatu, São Paulo, Brasil. p. 599–605, 2011.
- LIN, D.; KUANG, Y.; CHEN, G.; KUANG, Q.; WANG, C.; ZHU, P.; PENG, C.; FANG, Z. Enhancing moisture resistance of starch-coated paper by improving the film forming capability of starch film. **Industrial Crops and Products**, Guangdong, China. v. 100, p. 12–18, 2017.
- LINS, P. Antimicrobial activities of spices and herbs against *Salmonella Oranienburg*. **Food Control**, Innsbruck, Austria. v. 83, p. 123–130, 2016.
- LIU, P.; YU, L.; WANG, X.; LI, D.; CHEN, L.; LI, X. Glass transition temperature of starches with different amylose/amylopectin ratios. **Journal of Cereal Science**, South China, China. v. 51, n. 3, p. 388–391, 2010.
- LUCHESE, C. L.; GARRIDO, T.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C.; LA CABA, K. DE. Development and characterization of cassava starch films incorporated with blueberry pomace. **International Journal of Biological Macromolecules**, Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil. v. 106, p. 834–839, 2018.
- MASINA, N.; CHOONARA, Y. E.; KUMAR, P.; TOIT, L. C. DU; GOVENDER, M.; INDERMUN, S.; PILLAY, V. A review of the chemical modification techniques of starch. **Carbohydrate Polymers**, Parktown, South Africa. v. 157, p. 1226–1236, 2017.
- MCGUIRE, R. G. Reporting of objective color measurements. **U.S. Department of Agriculture-Agricultural Research Service**, Miami, United States. v. 27, n. 12, p. 1254–1255, 1992.
- MEDINA-JARAMILLO, C.; OCHOA-YEPES, O.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Active and smart biodegradable packaging based on starch and natural extracts. **Carbohydrate Polymers**, Buenos Aires, Argentina. v. 176, n. May, p. 187–194, 2017.

- MEDINA-JARAMILLO, C.; GUTIÉRREZ, T. J.; GOYANES, S.; BERNAL, C.; FAMÁ, L. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, Buenos Aires, Argentina. v. 151, p. 150–159, 2016.
- MEXIS, S. F.; KONTOMINAS, M. G. **Packaging: Active Food Packaging**. Second Edition. [s.l.] Elsevier, Ioannina, Greece. 2014. v. 2
- MIR, S. A.; DAR, B. N.; WANI, A. A.; SHAH, M. A. Effect of plant extracts on the techno-functional properties of biodegradable packaging films. **Trends in Food Science and Technology**, Kashmir, India. v. 80, n. February, p. 141–154, 2018.
- MONNIER, X.; MAIGRET, J. E.; LOURDIN, D.; SAITER, A. Glass transition of anhydrous starch by fast scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, Rouen, France. v. 173, p. 77–83, 2017.
- MOO-HUCHIN, V. M.; CABRERA-SIERRA, M. J.; ESTRADA-LEÓN, R. J.; RÍOS-SOBERANIS, C. R.; BETANCUR-ANCONA, D.; CHEL-GUERRERO, L.; ORTIZ-FERNÁNDEZ, A.; ESTRADA-MOTA, I. A.; PÉREZ-PACHECO, E. Determination of some physicochemical and rheological characteristics of starch obtained from *Brosimum alicastrum* swartz seeds. **Food Hydrocolloids**, Campeche, Mexico. v. 45, p. 48–54, 2015.
- MOREIRA, R.; CHENLO, F.; ARUFE, S. Starch transitions of different gluten free flour doughs determined by dynamic thermal mechanical analysis and differential scanning calorimetry. **Carbohydrate Polymers**, Santiago de Compostela, Spain. v. 127, p. 160–167, 2015.
- MOSTAFA, A. A.; AL-ASKAR, A. A.; ALMAARY, K. S.; DAWOUD, T. M.; SHOLKAMY, E. N.; BAKRI, M. M. Antimicrobial activity of some plant extracts against bacterial strains causing food poisoning diseases. **Saudi Journal of Biological Sciences**, Riyadh, Saudi Arabia. p. 0–5, 2017.
- MOTILVA, M.; SERRA, A.; MACIÀ, A. Analysis of food polyphenols by ultra high-performance liquid chromatography coupled to mass spectrometry : An overview. **Journal of Chromatography A**, Lleida, Spain. v. 1292, p. 66–82, 2013.
- MUCCILLI, V.; CARDULLO, N.; SPATAFORA, C.; CUNSOLO, V.; TRINGALI, C. α -Glucosidase inhibition and antioxidant activity of an oenological commercial tannin. Extraction, fractionation and analysis by HPLC/ESI-MS/MS and ¹H NMR. **Food Chemistry**, Catania, Italy. v. 215, p. 50–60, 2017.
- MUKURUBIRA, A. R.; MELLEM, J. M.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Durban, South Africa. v. 165, p. 142–148, 2017.
- NARSAIAH, K.; WILSON, R. A.; GOKUL, K.; MANDGE, H. M.; JHA, S. N.; BHADWAL, S.; ANURAG, R. K.; MALIK, R. K.; VIJ, S. Effect of bacteriocin-incorporated alginate coating on shelf-life of minimally processed papaya (*Carica papaya L.*). **Postharvest Biology and Technology**, Ludhiana, India. v. 100, p. 212–218, 2015.

NAWAB, A.; ALAM, F.; HASNAIN, A. Mango kernel starch as a novel edible coating for enhancing shelf- life of tomato (*Solanum lycopersicum*) fruit. **International Journal of Biological Macromolecules**, Karachi, Pakistan. v. 103, p. 581–586, 2017.

NCIB, S.; BOUKHRIS, M.; LEFI, E.; ADESSO, S.; AUTORE, G.; MARZOCCO, S.; HANCHI, B. Effects of water deficit and rehydration on antioxidant and anti-inflammatory activities in methanolic root barks extracts of *Rhus tripartitum* and *Periploca laevigata* subsp. *angustifolia*. **Industrial Crops and Products**, Tunis, Tunisia. v. 111, n. October 2017, p. 353–359, 2018.

NGUYEN VU, H. P.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, Bangkok, Thailand. v. 154, p. 112–120, 2016.

NOGUEIRA, G. F.; SOARES, C. T.; CAVASINI, R.; FAKHOURI, F. M.; OLIVEIRA, R. A. DE. Bioactive films of arrowroot starch and blackberry pulp: Physical, mechanical and barrier properties and stability to pH and sterilization. **Food Chemistry**, Campinas, São Paulo, Brazil. v. 275, n. September 2018, p. 417–425, 2019.

NOREEN, H.; SEMMAR, N.; FARMAN, M.; MCCULLAGH, J. S. O. Measurement of total phenolic content and antioxidant activity of aerial parts of medicinal plant *Coronopus didymus*. **Asian Pacific Journal of Tropical Medicine**, Islamabad, Pakistan. n. August, p. 1–10, 2017.

NOURI, L.; MOHAMMADI NAFCHI, A. Antibacterial, mechanical, and barrier properties of sago starch film incorporated with betel leaves extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, Damghan, Semnan, Iran. v. 66, p. 254–259, 2014.

NÚCLEO DE ESTUDOS E PESQUISAS EM ALIMENTAÇÃO – NEPA. Tabela brasileira de composição de alimentos - TACO. **NEPA - Unicamp**, p. 161, 2011.

OBOH, G.; ADEMOSUN, A. O.; AKINLEYE, M.; OMOJOKUN, O. S.; BOLIGON, A. A.; ATHAYDE, M. L. Starch composition, glycemic indices, phenolic constituents, and antioxidative and antidiabetic properties of some common tropical fruits. **Journal of Ethnic Foods**, Akure, Nigeria. v. 2, n. 2, p. 64–73, 2015.

OGUNSONA, E.; OJOGBO, E.; MEKONNEN, T. Advanced material applications of starch and its derivatives. **European Polymer Journal**, Waterloo, Canada. v. 108, n. September, p. 570–581, 2018.

OLIVEIRA, G. K. F.; TORMIN, T. F.; SOUSA, R. M. F.; OLIVEIRA, A. DE; MORAIS, S. A. L. DE; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Batch-injection analysis with amperometric detection of the DPPH radical for evaluation of antioxidant capacity. **Food Chemistry**, Uberlândia, Minas Gerais, Brazil. v. 192, p. 691–697, 2016.

OMENA, C. M. B.; VALETIM, I. B.; GUEDES, G. da S.; RABELO, L. A.; MANO, C. M.; BECHARA, E. J. H.; SAWAYA, A. C. H. F.; TREVISAN, M. T. S.; COSTA, J. G.; FERREIRA, C. S.; SAN'TANA, A. E. G.; GOULART, M. O. F. Antioxidant, anti-acetylcholinesterase and cytotoxic activities of ethanol extracts of peel, pulp and seeds of exotic Brazilian fruits. Antioxidant, anti-acetylcholinesterase and cytotoxic activities in fruits.

Food Research International, Maceió, Alagoas, Brazil. v. 49, n. 1, p. 334–344, 2012.

ORTEGA-TORO, R.; COLLAZO-BIGLIARDI, S.; ROSELLÓ, J.; SANTAMARINA, P.; CHIRALT, A. Antifungal starch-based edible films containing Aloe vera. **Food Hydrocolloids**, Bogotá, Colombia. v. 72, p. 1–10, 2017.

OTONI, C. G.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; AZEREDO, H. M. C.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C.; MCHUGH, T. H. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables - A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, São Carlos, São Paulo, Brazil. v. 16, n. 5, p. 1151–1169, 2017.

OYEYINKA, S. A.; OYEYINKA, A. T. A review on isolation, composition, physicochemical properties and modification of *Bambara groundnut* starch. **Food Hydrocolloids**, Ilorin, Nigeria. v. 75, p. 62–71, 2017.

PANDEY, R.; CHANDRA, P.; KUMAR, B.; SRIVASTVA, M.; ANU ARAVIND, A. P.; SHAMEER, P. S.; RAMESHKUMAR, K. B. Simultaneous determination of multi-class bioactive constituents for quality assessment of *Garcinia* species using UHPLC-QqQLIT-MS/MS. **Industrial Crops and Products**, Uttar Pradesh, India. v. 77, p. 861–872, 2015.

PASCOAL, A. M.; DI-MEDEIROS, M. C. B.; BATISTA, K. A.; LELES, M. I. G.; LI??O, L. M.; FERNANDES, K. F. Extraction and chemical characterization of starch from *S. lycocarpum* fruits. **Carbohydrate Polymers**, Goiânia, Goiás, Brazil. v. 98, n. 2, p. 1304–1310, 2013.

PENA-SERNA, C.; LOPES-FILHO, J. F. Influence of ethanol and Glycerol concentration over functional and structural properties of zein - oleic acid films. **Materials Chemistry and Physics**, Medellin, Colombia. v. 142, 580 – 585, 2013.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, Buenos Aires, Argentina. v. 63, p. 488–495, 2017.

PINHEIRO, A. C.; CERQUEIRA, M. A.; SOUZA, B. W. S.; MARTINS, J. T.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. **Boletim da Biotecnologia**, Braga, Portugal. v. Outubro, p. 18–29, 2010.

PLACKETT, D. **Polymers, New Materials for Sustainable Films and Coatings**. Roskilde Denmark, John Wiley & Sons, 2011.

RAFFA, D.; MAGGIO, B.; RAIMONDI, M. V.; PLESCIA, F.; DAIDONE, G. Recent discoveries of anticancer flavonoids. **European Journal of Medicinal Chemistry**, Palermo, Italy. p. 1-16, 2017.

RAGUIN, A.; EBENHÖH, O. Design starch: stochastic modeling of starch granule biogenesis. **Biochemical Society Transactions**, Düsseldorf, Germany. v. 45, n. 4, p. 885–893, 2017.

RAHMAN, M. J.; CAMARGO, A. C. DE; SHAHIDI, F. Phenolic and polyphenolic profiles of chia seeds and their in vitro biological activities. **Journal of Functional Foods**, St. John's, Canada. v. 35, p. 622–634, 2017.

RAHMAN, M. J.; COSTA DE CAMARGO, A.; SHAHIDI, F. Phenolic profiles and antioxidant activity of defatted camelina and sophia seeds. **Food Chemistry**, St. John's, Canada. v. 240, n. April 2017, p. 917–925, 2018.

REHANA, D.; MAHENDIRAN, D.; KUMAR, R. S.; RAHIMAN, A. K. Evaluation of antioxidant and anticancer activity of copper oxide nanoparticles synthesized using medicinally important plant extracts. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, Chennai, India. v. 89, p. 1067–1077, 2017.

REMILA, S.; ATMANI-KILANI, D.; DELEMASURE, S.; CONNAT, J. L.; AZIB, L.; RICHARD, T.; ATMANI, D. Antioxidant, cytoprotective, anti-inflammatory and anticancer activities of *Pistacia lentiscus* (Anacardiaceae) leaf and fruit extracts. **European Journal of Integrative Medicine**, Université de Bejaia, Algeria. v. 7, n. 3, p. 274–286, 2015.

ROBERTSON, G. L. Food Packaging. **Encyclopedia of Agriculture and Food Systems**, Brisbane, Australia. v. 3, p. 232–249, 2014.

ROCHA, T.; DEMIATE, I. M.; MARIA, C.; FRANCO, L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandiocinha-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*) Structural and physicochemical characteristics of Peruvian carrot (*Arracacia xanthorrhiza*) starch. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil. v. 28, n. 1910, p. 620–628, 2008.

ROBLES-SÁNCHEZ, R. M.; ROJAS-GRAÜ, M. A.; ODRIÓZOLA-SERRANO, I.; GONZÁLEZ-AGUILAR, G. A.; MARTÍN-BELLOSO, O. Effect of minimal processing on bioactive compounds and antioxidant activity of fresh-cut “Kent” mango (*Mangifera indica* L.). **Postharvest Biology and Technology**, Sonora, Mexico. v. 51, n. 3, p. 384–390, 2009.

ROMANI, V. P.; HERNÁNDEZ, C. P.; MARTINS, V. G. Pink pepper phenolic compounds incorporation in starch / protein blends and its potential to inhibit apple browning. **Food Packaging and Shelf Life**, Rio Grande, Rio Grande do Sul, Brazil. v. 15, n. February 2017, p. 151–158, 2018.

SALGADO, P. R.; ORTIZ, C. M.; MUSSO, Y. S.; GIORGIO, L. DI; MAURI, A. N. Edible films and coatings containing bioactives. **Current Opinion in Food Science**, Buenos Aires, Argentina. v. 5, p. 86–92, 2015.

SANTOS, C. C. de S.; MASULLO, M.; CERULLI, A.; MARI, A.; ESTEVAM, C. D. S.; PIZZA, C.; PIACENTE, S. Isolation of antioxidant phenolics from *Schinopsis brasiliensis* based on a preliminary LC-MS profiling. **Phytochemistry**, São Cristóvão, Sergipe, Brazil. v. 140, p. 45–51, 2017.

SANTOS, E. L.; MAIA, B. H. L. N. S.; FERRIANI, A. P.; TEIXEIRA, S. D. Flavanoids: Classification, Biosynthesis and Chemical Ecology. *In: Flavanoids - From Biosynthesis to Human Health*. [s.l: s.n.]. p. 3–16, 2016.

SHAHEEN, N.; LU, Y.; GENG, P.; SHAO, Q.; WEI, Y. Isolation of four phenolic compounds from *Mangifera indica* L. flowers by using normal phase combined with elution extrusion two-step high speed countercurrent chromatography. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, Beijing, China. v. 1046, p. 211–217, 2017.

SHAHIDI, F.; AMBIGAIPALAN, P. Phenolics and polyphenolics in foods, beverages and spices: Antioxidant activity and health effects - A review. **Journal of Functional Foods**, St. John's, Canada. v. 18, p. 820–897, 2015.

SHI, M.; LIANG, X.; YAN, Y.; PAN, H.; LIU, Y. Influence of ethanol-water solvent and ultra-high pressure on the stability of amylose-n-octanol complex. **Food Hydrocolloids**, Zhengzhou, China. v. 74, p. 315–323, 2018.

SHI, M.; ZHANG, Z.; YU, S.; WANG, K.; GILBERT, R. G.; GAO, Q. Pea starch (*Pisum sativum* L.) with slow digestion property produced using β -amylase and transglucosidase. **Food Chemistry**, Guangzhou, China. v. 164, p. 317–323, 2014.

SHRESTHA, A. K.; HALLEY, P. J. **Starch Modification to Develop Novel Starch-Biopolymer Blends: State of Art and Perspectives**. New South Wales, Australia. [s.l.] Elsevier B.V., 2014.

SIENIAWSKA, E.; BAJ, T. **Tannins**. [s.l.] Elsevier Inc., Lublin, Poland, 2017.

SILVA, R. V.; COSTA, S. C. C.; BRANCO, C. R. C.; BRANCO, A. In vitro photoprotective activity of the *Spondias purpurea* L. peel crude extract and its incorporation in a pharmaceutical formulation. **Industrial Crops and Products**, Feira de Santana, Brazil. v. 83, p. 509–514, 2016.

SORADECH, S.; NUNTHANID, J.; LIMMATVAPIRAT, S.; LUANGTANA-ANAN, M. Utilization of shellac and gelatin composite film for coating to extend the shelf life of banana. **Food Control**, Nakorn Pathom, Thailand. v. 73, p. 1310–1317, 2017.

SOTHORNVIT, R.; RODSAMRAN, P. Effect of a mango film on quality of whole and minimally processed mangoes. **Postharvest Biology and Technology**, Nakhonpathom, Thailand. v. 47, n. 3, p. 407–415, 2008.

SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L.; PIRES, J. R. A.; RODRIGUES, P. F.; LOPES, A. A. S.; FERNANDES, F. M. B. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. **Industrial Crops and Products**, Caparica, Portugal. v. 107, n. February, p. 565–572, 2017.

STEENEKEN, P. A. M.; WOORTMAN, A. J. J. Identification of the thermal transitions in potato starch at a low water content as studied by preparative DSC. **Carbohydrate Polymers**, AJ Zeist, Netherlands. v. 77, n. 2, p. 288–292, 2009.

STROHECKER, R.; HENNING, H. M. **Analisis de vitaminas: métodos comprobados**. Madrid: Paz Montalvo, 1967. 428 p.

SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**, Terengganu, Malaysia. v. 24, n. June, p. 111–119, 2018.

TALÓN, E.; TRIFKOVIC, K. T.; NEDOVIC, V. A.; BUGARSKI, B. M.; VARGAS, M.; CHIRALT, A.; GONZÁLEZ-MARTÍNEZ, C. Antioxidant edible films based on chitosan and starch containing polyphenols from thyme extracts. **Carbohydrate Polymers**, València, Spain. v. 157, p. 1153–1161, 2017.

TAN, W.; ZHANG, J.; LUAN, F.; WEI, L.; LI, Q.; DONG, F.; GUO, Z. Synthesis, characterization, and antifungal evaluation of novel 1,2,3-triazolium-functionalized starch derivative. **International Journal of Biological Macromolecules**, Beijing, China. v. 101, p. 845–851, 2017.

TAPPI, S.; TYLEWICZ, U.; ROMANI, S.; DALLA ROSA, M.; RIZZI, F.; ROCCULI, P. Study on the quality and stability of minimally processed apples impregnated with green tea polyphenols during storage. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, Cesena, Italy. v. 39, p. 148–155, 2017.

TAVASSOLI-KAFRANI, E.; SHEKARCHIZADEH, H.; MASOUDPOUR-BEHABADI, M. Development of edible films and coatings from alginates and carrageenans. **Carbohydrate Polymers**, Isfahan, Iran. v. 137, p. 360–374, 2016.

TEDESCO, M. P.; MONACO-LOURENÇO, C. A.; CARVALHO, R. A. Characterization of oral disintegrating film of peanut skin extract-Potential route for buccal delivery of phenolic compounds. **International Journal of Biological Macromolecules**, Duque de Caixias, São Paulo, Brasil. v. 97, p. 418–425, 2017.

TIBURSKI, J. H.; ROSENTHAL, A.; DELIZA, R.; OLIVEIRA GODOY, R. L. DE; PACHECO, S. Nutritional properties of yellow mombin (*Spondias mombin L.*) pulp. **Food Research International**, Seropédica, Rio de Janeiro, Brazil. v. 44, n. 7, p. 2326–2331, 2011.

TIZZOTTI, M. J.; SWEEDMAN, M. C.; TANG, D.; SCHAEFER, C.; GILBERT, R. G. New ¹H NMR procedure for the characterization of native and modified food-grade starches. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Brisbane, Australia. v. 59, n. 13, p. 6913–6919, 2011.

VARGAS-SIMÓN, G. Ciruela/Mexican Plum-*Spondias purpurea L.* **Exotic Fruits**, Tabasco, Mexico. p. 141–152, 2018.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A. DA; SANTOS, L. O. DOS; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, Campinas, São Paulo, Brazil. v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.

VIEITEZ, I.; MACEIRAS, L.; JACHMANIÁN, I.; ALBORÉS, S. Antioxidant and antibacterial activity of different extracts from herbs obtained by maceration or supercritical technology. **Journal of Supercritical Fluids**, Montevideo, Uruguay. v. 133, n. August 2017, p. 58–64, 2018.

- WAGHMARE, R. B.; ANNAPURE, U. S. Combined effect of chemical treatment and/or modified atmosphere packaging (MAP) on quality of fresh-cut papaya. **Postharvest Biology and Technology**, India. v. 85, p. 147–153, 2013.
- WANG, D.; LU, J.; MIAO, A.; XIE, Z.; YANG, D. HPLC-DAD-ESI-MS/MS analysis of polyphenols and purine alkaloids in leaves of 22 tea cultivars in China. **Journal of Food Composition and Analysis**, Guangzhou, China. v. 21, n. 5, p. 361–369, 2008.
- WANG, S.; WANG, Q.; FAN, X.; XU, J.; ZHANG, Y.; YUAN, J.; JIN, H.; CAVACO-PAULO, A. Synthesis and characterization of starch-poly(methyl acrylate) graft copolymers using horseradish peroxidase. **Carbohydrate Polymers**, Wuxi, China. v. 136, p. 1010–1016, 2016.
- WIERCIGROCH, E.; SZAFRANIEC, E.; CZAMARA, K.; PACIA, M. Z.; MAJZNER, K.; KOCHAN, K.; KACZOR, A.; BARANSKA, M.; MALEK, K. Raman and infrared spectroscopy of carbohydrates: A review. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Krakow, Poland. v. 185, p. 317–335, 2017.
- WOO, H.; KANGA, H.; NGUYENA, T. T. H.; KIM, G.; KIM, Y.; PARK, J.; KIME, D.; CHA, J.; MOO, Y.; MAM, S.; XIA, Y.; KIMURA, A.; KIM, D. Enzyme and Microbial Technology Synthesis and characterization of ampelopsin glucosides using dextransucrase from *Leuconostoc mesenteroides* B-1299CB4 : Glucosylation enhancing physicochemical properties. **Enzyme and Microbial Technology**, Gwang-Ju, Republic of Korea. v. 51, n. 6–7, p. 311–318, 2012.
- WU, Y.; JIANG, X.; ZHANG, S.; DAI, X.; LIU, Y.; TAN, H.; GAO, L.; XIA, T. Quantification of flavonol glycosides in *Camellia sinensis* by MRM mode of UPLC-QQQ-MS/MS. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, Anhui, China. v. 1017–1018, p. 10–17, 2016.
- XIAO, H.; LIN, Q.; LIU, G. Q.; YU, F. Evaluation of black tea polyphenol extract against the retrogradation of starches from various plant sources. **Molecules**, Changsha, China. v. 17, n. 7, p. 8147–8158, 2012.
- YANFENG JIANG, YANXIA LI, ZHI CHAI, XIAOJING LENG, X. L. Study of the Physical Properties of Whey Protein Isolate and Gelatin Composite Films. **Journal Agriculture Food Chemistry**, Beijing, China. v. 58, p. 5100–5108, 2010.
- YANG, J.; WEN, H.; ZHANG, L.; ZHANG, X.; FU, Z.; LI, J. The influence of ripening stage and region on the chemical compounds in mulberry fruits (*Morus atropurpurea* Roxb.) based on UPLC-QTOF-MS. **Food Research International**, Beijing, China. v. 100, n. April, p. 159–165, 2017.
- YANG, J.; XIE, F.; WEN, W.; CHEN, L.; SHANG, X.; LIU, P. Understanding the structural features of high-amylose maize starch through hydrothermal treatment. **International Journal of Biological Macromolecules**, Guangzhou, China. v. 84, p. 268–274, 2016.
- YANG, Q. W.; FLAMENT, M. P.; SIEPMANN, F.; BUSIGNIES, V.; LECLERC, B.; HERRY, C.; TCHORELOFF, P.; SIEPMANN, J. Curing of aqueous polymeric film coatings: Importance of the coating level and type of plasticizer. **European Journal of Pharmaceutics**

and Biopharmaceutics, Lille, France. v. 74, n. 2, p. 362–370, 2010.

YONEMOTO, P. G.; CALORI-DOMINGUES, M. A.; FRANCO, C. M. L. Efeito do tamanho dos grânulos nas características estruturais e físico-químicas do amido de trigo. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, São José do Rio Preto, São Paulo, Brasil. v. 27, n. 4, p. 761–771, 2007.

YU, Y.; SHEN, M.; SONG, Q.; XIE, J. Biological activities and pharmaceutical applications of polysaccharide from natural resources: A review. **Carbohydrate Polymers**, Nanchang, China. v. 183, n. 235, p. 91–101, 2018.

ZARSKI, A.; PTAK, S.; SIEMION, P.; KAPUSNIAK, J. Esterification of potato starch by a biocatalysed reaction in an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**, Czestochowa, Poland. v. 137, p. 657–663, 2016.

ZHANG, B.; MEI, J. Q.; CHEN, B.; CHEN, H. Q. Digestibility, physicochemical and structural properties of octenyl succinic anhydride-modified cassava starches with different degree of substitution. **Food Chemistry**, Anhui, China. v. 229, p. 136–141, 2017.

ZHANG, P.; WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; HAMAKER, B. R. Banana starch: Production, physicochemical properties, and digestibility - A review. **Carbohydrate Polymers**, West Lafayette, United States. v. 59, n. 4, p. 443–458, 2005.

ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; XU, F.; LI, S.; TAN, L. Structural characterization of starches from Chinese jackfruit seeds (*Artocarpus heterophyllus Lam*). **Food Hydrocolloides**, Hainan, China. v. 80, p. 141-148, 2018.

ZHAO, H.; LIU, B.; ZHANG, W.; CAO, J.; JIANG, W. Enhancement of quality and antioxidant metabolism of sweet cherry fruit by near-freezing temperature storage. **Postharvest Biology and Technology**, Beijing, China. v. 147, n. September 2018, p. 113–122, 2019.

ZHU, J.; ZHANG, S.; ZHANG, B.; QIAO, D.; PU, H.; LIU, S.; LI, L. Structural features and thermal property of propionylated starches with different amylose/amylopectin ratio. **International Journal of Biological Macromolecules**, Dongguan, China. v. 97, p. 123–130, 2017.

ZUO, Y.; LIU, W.; XIAO, J.; ZHAO, X.; ZHU, Y.; WU, Y. Preparation and characterization of dialdehyde starch by one-step acid hydrolysis and oxidation. **International Journal of Biological Macromolecules**, Changsha, China. v. 103, p. 1257–1264, 2017.