FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DA GRANDE DOURADOS FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

TAIANE CROTTI

FILMES COMESTÍVEIS DE PECTINA COM EXTRATO DA SEMENTE DE GUARANÁ (Paullinia cupana)

Grupo de Pesquisa em Embalagens e Alimentos Funcionais – MFBIOPACK – UFGD

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA AMBIENTAL

ח	0	П	R	Δ	ח	O	2	/N	Л	S
u	v	u	П	М	u	u	•	/ 11	"	J

MAIO/2019

TAIANE CROTTI

FILMES COMESTÍVEIS DE PECTINA COM EXTRATO DA SEMENTE DE GUARANÁ (Paullinia cupana)

ORIENTADOR: PROFa. DRa. SILVIA MARIA MARTELLI.

TAIANE CROTTI

FILMES COMESTÍVEIS DE PECTINA COM EXTRATO DA SEMENTE DE GUARANÁ (Paullinia cupana)

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia na área de concentração Tecnologia Ambiental.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Sílvia Maria Martelli.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP).

C949f Crotti, Taiane

FILMES COMESTÍVEIS DE PECTINA COM EXTRATO DA SEMENTE DE GUARANÁ (Paullinia cupana) [recurso eletrônico] / Taiane Crotti. -- 2019.

Arquivo em formato pdf.

Orientador: Silvia Maria Martelli.

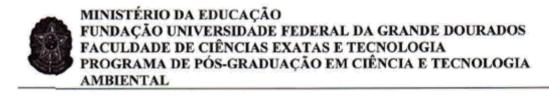
Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental)-Universidade Federal da Grande Dourados, 2019.

Disponível no Repositório Institucional da UFGD em: https://portal.ufgd.edu.br/setor/biblioteca/repositorio

1. sorbitol. 2. filmes biodegradáveis. I. Martelli, Silvia Maria. II. Título.

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

©Direitos reservados. Permitido a reprodução parcial desde que citada a fonte.



Termo de Aprovação

Após apresentação, arguição e apreciação pela banca examinadora, foi emitido o parecer APROVADO, para a dissertação intitulada: "Filmes comestíveis de pectina com extrato da semente de guaraná (Paullinia cupana)", de autoria de Taiane Crotti, apresentada ao Programa de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental da Universidade Federal da Grande Dourados.

Prof.ª Dr.ª Silvia Maria Martelli Presidente da banca examinadora

Prof.ª Dr.ª Cristina Tostes Filgueiras

Membro Examinador (UFGD)

Prof. Dr. Eduardo José de Arruda Membro Examinador (UFGD)

Dourados/MS, 17 de maio de 2019.

Dedico este trabalho a Deus, que sempre foi o autor da minha vida. Aos meus pais Elvio e Zilma, que tanto apoiaram e incentivaram o meu crescimento profissional.

AGRADECIMENTOS

Nesses anos de mestrado, de muito estudo, esforço e empenho, gostaria de agradecer a algumas pessoas que me acompanharam e foram fundamentais para a realização de mais um sonho. Por isso, expresso aqui, através de palavras sinceras, um pouquinho da importância que elas tiveram, e ainda tem, nesta conquista e a minha sincera gratidão a todas elas. Primeiramente, agradeço a Deus que abriu oportunidades que eu não imaginava e me guardou até aqui. Foi por seu cuidado que nos momentos certos apontou os caminhos a serem seguidos e me deu forças nos momentos difíceis para prosseguir.

Aos meus pais Elvio e Zilma que sempre me incentivaram muito e não me deixaram desanimar, sou muito grata por me apoiarem nas decisões que tomei, foram essenciais. Agradeço também ao meu namorado Rodrigo pela compreensão, ao serem privados em muitos momentos da minha companhia e atenção. Obrigada por desejarem sempre o melhor para mim, pelo esforço que fizeram para que eu pudesse superar cada obstáculo em meu caminho e chegar aqui e, principalmente, pelo amor imenso que vocês tem por mim. À vocês minha família, sou eternamente grata por tudo que sou, por tudo que consegui conquistar e pela felicidade que tenho.

Minha gratidão especial a Profa. Dra. Silvia Maria Martelli, minha orientadora e, sobretudo, uma querida e grande amiga, pela pessoa e profissional que é. Obrigada por sua dedicação, que a fez, por muitas vezes, deixar de lado seus momentos de descanso para me ajudar e me orientar. E, principalmente obrigada por sempre ter acreditado e depositado sua confiança em mim ao longo desses anos de trabalho. Sem sua orientação, apoio, amizade e confiança, nada disso seria possível.

Um abraço especial a todas as amigas que realmente considero como irmãs, e que sempre estiveram ao meu lado, apoiando e torcendo por mim, independente da distância entre nós.

Quero também agradecer especialmente a Marivane, uma amiga querida que o mestrado me proporcionou, me acompanhou e ajudou na pesquisa, cujos esforços e auxílios tornaram possível a concretização desta dissertação. Sem

sua ajuda teria sido impossível tratar os dados dessa pesquisa. Por isso, sou imensamente grata a você.

Agradeço também aos professores Dr. Eduardo José de Arruda, Dra Cristina Tostes Filgueiras, Dr. Euclésio Simionatto e Dr. Eriton Rodrigo Botero, membros da banca de Qualificação e Defesa do Mestrado, pelos conselhos, sugestões e interesse em contribuir para o desenvolvimento deste projeto.

Agradeço a UFGD, ao CNPq e à FUNDECT pelos auxílios financeiros para realizar esse trabalho. E a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Existe crescente interesse pelo desenvolvimento de embalagens biodegradáveis como filmes a base de polímeros naturais com substâncias antioxidantes que proporcionam a redução do descarte de materiais não renováveis, especialmente como embalagens para alimentos que aumentam oportunidades para criar novos produtos matérias-primas formadoras de filmes, que diminuem os riscos das contaminações ambientais. Foi escolhido a pectina para essa pesquisa por ser um polissacarídeo solúvel em água, de ocorrência natural que nos últimos anos ganhou importância e aplicações nas indústria farmacêuticas e biotecnológicas, e o guaraná (Paullinia cupana, Sapindaceae) por ser uma planta nativa brasileira amazônica, com as sementes adequadas ao consumo humano, ricas fontes de cafeína, teofilina, teobromina, derivados de xantina e taninos e categuina, epicateguina, proantocianidinas. A combinação de filmes de pectina com extrato de semente de guaraná possui aspectos inovadores que contribuem para a aplicabilidade com materiais bioativos, sendo de relevância o estudo de suas propriedades que serão investigadas. No presente trabalho, foram elaborados filmes a base de pectina com adição de sorbitol como plastificante incorporando diferentes níveis de extrato hidroalcoólico do guaraná (2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 20%, 30% e 40%). Os filmes obtidos foram caracterizados quanto a propriedades físico-químicas (espessura, permeabilidade ao vapor d'agua, solubilidade, cor, transmitância, espectroscopia no infravermelho), térmicas (TGA/DTG e DSC) e efeito da composição das formulações sobre a homogeneidade dos antioxidantes naturais (fenólicos, flavonoides, DPPH). Algumas propriedades foram dependentes da concentração do extrato da semente do guaraná, como o teor de fenólicos, flavonoides, testes antioxidantes DPPH e ABTS, permeabilidade ao vapor d'agua, cor e transmitância UV -Vis, contudo a adição do extrato não alterou significativamente as propriedades como espessura, solubilidade, propriedades térmicas, espectroscopia no infravermelho. Por fim, considera-se que a utilização deste compósito como revestimento pode ser vantajosa, os filmes apresentam propriedades desejáveis, como proteção a luz ultravioleta, alta solubilidade, resistência a temperatura, atividade antioxidante e podem ser utilizadas em alimentos de baixa umidade.

Palavras Chaves: sorbitol, filmes biodegradáveis.

ABSTRACT

There is a growing interest in the development of biodegradable packaging such as films based on natural polymers with antioxidant substances which provide for the reduction of the disposal of non-renewable materials, especially as food packaging and which increase opportunities to create new products, film-forming raw materials, which reduce the risk of environmental pollution. Pectin was chosen for this research because it is a naturally occurring water-soluble polysaccharide that in recent years has gained importance and applications in pharmaceutical and biotechnological manufacturers. And guarana (Paullinia cupana, Sapindaceae) for being a Brazilian native Amazon plant, with seeds suitable for human consumption, rich sources of caffeine, theophylline, theobromine, xanthine derivatives and tannins and catechin, epicatechin, proanthocyanidins. The combination of pectin films with guaraná seed extract has innovative aspects that contribute to the applicability with bioactive materials, being of relevance the study of their properties that will be investigated. In the present work, pectin based films were prepared with sorbitol as plasticizer incorporating different levels of guarana hydroalcoholic extract (2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 20%, 30% and 40%). The films obtained were characterized in terms of physical-chemical properties (thickness, water vapor permeability, solubility, color, transmittance, infrared spectroscopy), thermal (TGA / DTG and DSC) and composition effect of the formulations on the homogeneity of natural antioxidants (phenolics, flavonoids, DPPH). Some properties were dependent on the concentration of guarana seed extract, such as phenolic content, flavonoids, DPPH and ABTS antioxidant tests, water vapor permeability, color and UV-Vis transmittance, however the addition of the extract did not significantly alter the thickness, solubility, thermal properties, properties such as spectroscopy. Finally, it is considered that the use of this composite as a coating may be advantageous, the films have desirable properties, such as ultraviolet light protection, high solubility, temperature resistance, antioxidant activity and can be used in low moisture foods.

Keywords: sorbitol, biodegradable films.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura química da cadeia da pectina	20
Figura 2: Semente do guaraná	22
Figura 3: Processo de elaboração do extrato hidroalcoolico	23
Figura 4: Fluxograma da elaboração dos filmes	25
Figura 5: Aspecto visual dos filmes poliméricos elaborados com pectina,	
sorbitol e extrato hidroalcoólico de guaraná	33
Figura 6: Capsulas de PVA, com filmes em triplicata	34
Figura 7: Dados permeabilidade ao vapor de água	35
Figura 8: Amostras de filme solubilizadas	37
Figura 9: Gráfico de transmitância	40
Figura 10: Gráfico de espectroscopia no infravermelho	41
Figura 11: Gráfico de espectroscopia no infravermelho	42
Figura 12: Gráfico da análise térmica (TGA e DTG) para os filmes de pectina	а
com diferentes concentrações de extratos de semente de guaraná	43
Figura 13: Gráfico da análise térmica (TGA e DTG) para os filmes de pectina	Э
com diferentes concentrações de extratos de semente de guaraná	43
Figura 14: Gráfico da análise térmica (TGA) para os filmes de pectina com	
diferentes concentrações de extratos hidroalcoólicos de semente de guaraná	45
Figura 15: DSC filmes pectina com extrato de guaraná	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Formulações para os filmes de pectina com Extrato da Semente de
Guaraná24
Tabela 2: Tabela de compostos antioxidantes, percentual de inibição (%) do
radical DPPH e ABTS e cafeína do extrato de semente de guaraná 30
Tabela 3: Valores obtidos de IC50 (μg.mL ⁻¹)31
Tabela 4. Valores para análise de cor dos filmes de pectina com extrato de
guaraná 388
Tabela 5. Tabela de compostos fenólicos e percentual de inibição (%) do
radical DPPH e ABTS de soluções filmogênicas na concentração de 10 mg.mL-
¹ 46
Tabela 6. Percentual de inibição (%) do radical DPPH de soluções de
diferentes concentrações de filmes 477

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Fórmula para PVA	26
Equação 2: Solubilidade em água	26
Equação 3: Diferença total de cor (∆E)	277
Equação 4: Teor de cafeína	288
Equação 5: Fórmula para cálculo de porcentagem de inibição	299

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
3. REVISÃO DA LITERATURA	19
3.1 Filmes biodegradáveis	19
3.2 Pectina	19
3.3 Plastificante	21
3.4 Guaraná (<i>Paullinia cupana</i>)	22
4. MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Materiais	23
4.2 Métodos	23
4.1.1 Elaboração do extrato	23
4.1.2 Elaboração dos filmes	24
4.1.3 Espessura	25
4.1.4 Permeabilidade ao vapor de água	25
4.1.5 Solubilidade em água	26
4.1.6 Determinação de cor	26
4.1.7 Transmitância UV-Vis	27
4.1.8 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)	27
4.1.9 Propriedades térmicas	27
4.1.10 Teor de cafeína	28
4.1.11 Fenólicos	28
4.1.12 Antioxidante	28
4.1.15 Análise estatística	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 Caracterização do extrato de guaraná	30
5.2 Elaboração e caracterização dos filmes de pectina com guaraná	32
5.2.1 Espessura	33
5.2.2 Permeabilidade ao vapor de água	34
5.2.3 Solubilidade em água	35
5.2.4 Determinação de cor	37

5.2.5 Transmiância UV-Vis	39
5.2.6 Espectroscopia no infravermelho	40
5.2.7 Propriedades térmicas	42
5.2.8 Fenólicos e Antioxidantes	46
6. CONCLUSÃO	49
7. REFERÊNCIAS	50

1. INTRODUÇÃO

Existe um crescente interesse pelo desenvolvimento de embalagens multifuncionais e com usos abrangentes para diferentes propósitos, principalmente, devido a abrangência de uso e das múltiplas aplicações conjugadas com às preocupações ambientais sobre o descarte destes materiais e o uso irracional de recursos não renováveis que levam milhares de anos para serem degradados, e devido, à demanda por filmes para revestimento ecologicamente corretos, de alta qualidade. Para amenizar este problema na área de embalagens de alimentos, uma das soluções encontradas é o desenvolvimento de biofilmes provenientes de materiais renováveis que possam substituir os materiais sintéticos. Entretanto, o maior desafio da utilização destes filmes biodegradáveis é substituir as embalagens convencionais mantendo, com a mesma eficácia, a qualidade do produto, garantindo sua vida de prateleira através do controle de características físico-químicas (KESTER; FENNEMA, 1986).

Normalmente, a conservação de alimentos exige tratamentos físicos ou químicos para aumentar a vida de prateleira. A utilização de embalagem é imprescindível, visto que tem que agir como uma barreira entre o ambiente externo e o alimento sem afetá-lo e garantir sua qualidade para o consumidor. Atualmente, a maioria das embalagens flexíveis são produzidas com plásticos provenientes de materiais sintéticos, que apesar de possuírem excelentes propriedades funcionais, são considerados não biodegradáveis e seu descarte estão envolvidas em sérios impactos ambientais (SOARES et al., 2001; VICENTINI, 2003).

Os filmes comestíveis baseados em proteínas, polissacarídeos ou lipídios, além de aumentarem a qualidade dos alimentos, minimizam os cuidados necessários com o descarte de embalagens oriundas de material polimérico sintético com a embalagem final (HAN, 2014).

As propriedades protetoras desses filmes podem ser reforçadas mediante a incorporação de aditivos que agem liberando compostos que aumenta a vida de prateleira dos produtos agindo como barreira na proteção, agentes microorganismos, bactericidas, fungicidas, antioxidantes, fotoprotetores e outros. Cabe salientar que os consumidores estão, especialmente, preocupados com os efeitos colaterais de vários aditivos artificiais. Neste aspecto é de suma importância o estudo de novos aditivos naturais e não tóxicos no intuito de substituir os aditivos artificiais na manutenção da

qualidade dos alimentos (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008), e que possam reforçar propriedades dos filmes poliméricos.

A pectina é um polissacarídeo solúvel em água, de ocorrência natural que nos últimos anos ganhou mais importância e aplicações nas industriais farmacêuticas e biotecnológicas. Devido a sua associação de cadeias que leva a formação de propriedades de gelatificação e estabilizante, tem sido cada vez mais considerada pelos pesquisadores e consumidores devido a sua biodegradabilidade e propriedades únicas que permitem ser utilizada para aplicabilidade em alimentos (PORNSAK SRIAMORNSAK, 2003; RAJ, 2012).

Este polissacarídeo contribui para a adesão entre as células, firmeza e resistência mecânica do tecido vegetal, sendo também determinante para a firmeza dos vegetais, característica estabelecida durante o seu crescimento, amadurecimento, armazenamento e processamento (PAIVA; LIMA; PAIXÃO, 2009). Pesquisas tem mostrado o potencial do uso dos revestimentos incorporados com agentes ativos na manutenção e prolongamento da vida útil de alimentos, sendo que o enriquecimentos destes filmes poliméricos podem aumentar as propriedades funcionais dos filmes biodegradáveis (NÚÑEZ-FLORES, 2013).

O guaraná (*Paullinia cupana*, *Sapindaceae*) é uma planta nativa brasileira amazônica, sendo as sementes adequadas ao consumo humano, sendo uma das mais ricas fontes alcaloides e compostos bioativos por exemplo, a cafeína. As sementes também contêm teofilina, teobromina, derivados de xantina, taninos, catequina, epicatequina, proantocianidinas (MAJHENIČ; ŠKERGET; KNEZ, 2007).

Diversos pesquisadores reportam estudos com filmes biodegradáveis a base de pectina (BERNHARDT et al., 2017; CHAICHI et al., 2017; FARAHNAKY et al., 2018; NEŠIĆ et al., 2017; NISAR et al., 2018b; ŠEŠLIJA et al., 2018; SPATAFORA SALAZAR et al., 2018; VIANA et al., 2018), contudo a utilização do extrato da semente de guaraná recorre em apenas alguns trabalhos, com matriz polimérica distinta (OLIVEIRA, 2017), a combinação de filmes de pectina com extrato de semente de guaraná tem aspectos inovadores que contribuem para a aplicabilidade de materiais bioativos, sendo de grande relevância o estudo de suas propriedades investigadas.

Com base na perspectiva apresentada, este estudo teve por objetivo desenvolver filmes comestíveis a partir de materiais renováveis e biodegradáveis, escolhendo entre eles a pectina com percentuais de extrato hidroalcoólico da semente do guaraná, e caracterizar suas propriedades físico-químicas.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar filmes de pectina contendo extrato da semente do guaraná como antioxidante natural, e sorbitol como plastificante e edulcorante.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar filmes de pectina como o plastificante e edulcorante sorbitol,
 contendo antioxidantes naturais (extrato da semente de Guaraná);
- Incorporar extrato de semente do guaraná em diferentes concentrações
 (0%, 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12%, 20%, 30% e 40%) em filme de pectina.
- Avaliar as propriedades físico-químicas (espessura, permeabilidade ao vapor d'agua, solubilidade, cor, transmitância, espectroscopia no infravermelho), térmicas (TGA/DTG e DSC) dos filmes elaborados;
- Estudar o efeito da composição das fórmulas sobre a homogeneidade dos antioxidantes naturais (fenólicos, flavonoides, pelos métodos DPPH, ABTS) no extrato de guaraná e nos filmes;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Filmes biodegradáveis

Segundo Krochta e Mulder (1997) filmes biodegradáveis comestíveis são finas camadas de material aplicados sobre o alimento. São constituídas por vários componentes naturais e/ou sintéticos que se polimerizam e isolam o alimento do ambiente, são películas, filmes protetivos que não causam danos à saúde do consumidor (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997).

Os filmes com aumento da incorporação de antioxidantes naturais de tecnologias são também interessantes para produção de filmes bioativos. Esses filmes protegem os alimentos contra danos físicos e químicos, além de possibilitar uma redução no teor de conservantes nos alimentos (AKHATAR *et al.*, 2012, 2013).

Filmes agem como conteúdo de barreira protetiva a umidade, óleos e gases. Os revestimentos poliméricos desempenham papel importante na conservação, distribuição e comercialização dos alimentos, dos quais o essencial é o de protegelos contra danos mecânicos, físicos, químicos e microbiológicos. O filme é uma barreira de proteção em alimentos e aumentando sua vida de prateleira. Neste aspecto e um dos fatores dominantes que influencia as propriedades mecânicas e de barreira das coberturas são os compostos utilizados como matriz do polímero e o alimento (SILVA; BIERHALZ; KIECKBUSCH, 2009).

Os filmes poliméricos podem ser obtidos pelo método de propriedades dos "casting", em laboratório, no qual espalha-se a solução filmogênica em uma superfície lisa e nivelada para a sua secagem. Na indústria, os métodos utilizados são idênticos aos métodos usados para obtenção de filmes plásticos flexíveis, como extrusão e co-extrusão para filmes multicamadas, laminação seguido de secagem em rolos para a remoção do solvente da solução polimérica (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998).

3.2 Pectina

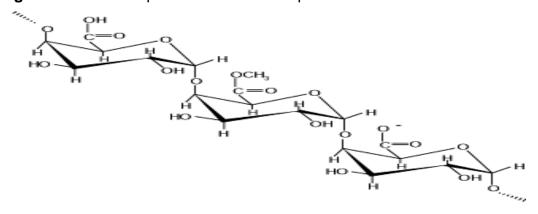
Pectina é um biopolímero de ocorrência natural que nos últimos anos ganhou importância e aplicações nas industriais farmacêuticas e biotecnológicas. Devido a sua associação de suas cadeias que leva a formação de filmes desistentes e de suas

propriedades de geleificação e estabilizante, tem sido cada vez mais apreciada pelos pesquisadores e consumidores devido a biodegradabilidade que permite ser utilizada para aplicação em alimentos (PORNSAK SRIAMORNSAK, 2003; RAJ, 2012).

Considerada a pectina um constituinte natural de plantas, e uma mistura complexa de polissacarídeo heterogêneo, solúvel em água e comestível, juntamente com a celulose é responsável pelas propriedades estruturais de frutas e vegetais (RAJ, 2012).

As macromoléculas naturais referem-se a uma cadeia principal linear de resíduos do ácido galacturônico unidos por ligações glicosídicas do tipo α (1 \rightarrow 4), cujos grupos carboxílicos podem estar parcialmente esterificados por metoxilas. As cadeias de resíduos galacturonato são, terminadas pelas moléculas formadas por açúcares neutros como a galactose, glucose, ramnose, arabinose e xilose. Estas cadeias laterais são responsáveis pela união e interações das moléculas da pectina, dependendo da fonte e método de extração utilizados para a presença da matriz na parede celular vegetal como mostrado na Figura 1 (BIERHALZ, 2010; CANTERI et al., 2012).

Figura 1: Estrutura química da cadeia da pectina.



Fonte: (BIERHALZ, 2010).

A forma de extração e o teor da substância péctica é determinada de acordo com o tecido vegetal, normalmente usa-se diferentes tipos de ácidos como, ácidos fosfórico, acético, sulfúrico, nítrico ou clorídrico, com variações de pH entre 1 e 3 numa faixa de temperatura de 60 a 100°C, porém a temperatura e o ácido empregado podem intervir no rendimento de obtenção da pectina, bem como na alteração da estrutura química do produto final. No entanto, como a extração com ácidos minerais não são

bem agregadas ao meio ambiente provocando poluição e corrosão, e em alguns países são proibidos. Pesquisadores vem desenvolvendo métodos adequados para a extração com meios ácidos, sendo substituídos por ácidos cítrico, lático ou tartárico que obtêm uma pectina de alta qualidade sob o ponto de vista ambiental e econômico com rendimentos adequados (CANTERI et al., 2012).

Entre suas aplicações destaca-se a utilização em misturas com outros compostos poliméricos na produção de filmes comestíveis, o qual promove um aumento de viscosidade. Estes filmes que atuam como estabilizantes e protetor em alimentos e bebidas, prevenindo e aumentando a resistência dos alimentos aplicados (CANTERI et al., 2012; MAMANI, 2009).

3.3 Plastificante

Os plastificantes são definidos como compostos intercalantes, nas cadeias poliméricas que quando adicionados em outros materiais em certas condições, modificam algumas propriedades físicas e mecânicas dos mesmos (HAN, 2014). A literatura disponibiliza trabalhos nos quais são avaliadas as propriedades dos filmes em relação à adição de plastificantes.

A formação de um filme polimérico envolve forças coesivas que dependem de propriedades como massa molecular, polaridade e estrutura da cadeia e que podem resultar em filmes frágeis e quebradiços. Esta limitação mecânica pode ser superada pela adição de plastificante à formulação, de forma a diminuir as forças intermoleculares, aumentando a mobilidade das cadeias e melhorando sua flexibilidade e permitindo o alongamento do filme (SOTHORNVIT, 2005).

No entanto, a escolha do plastificante adequado a ser utilizado na solução preparada depende da compatibilidade com o polímero e o solvente. O plastificante deve apresentar baixa volatilidade, não-toxicidade e ser miscível de forma a não haver separação de fases durante o processo de secagem. Uma boa compatibilidade é obtida quando o plastificante e o polímero possuem estruturas químicas similares (BUREAU; MULTON, 1995; SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005).

Alguns estudos apontam a influência do tipo de plastificante sobre a resistência mecânica, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água em filmes puros de alginato e pectina, mostraram que a menor permeabilidade foi obtida para os filmes preparados com sorbitol como plastificante, seguido do lactato de sódio e do glicerol,

os filmes utilizando sorbitol eram mais rígidos e quebradiços, enquanto que os de glicerol e lactato se mostraram mais elásticos e flexíveis.

3.4 Guaraná (Paullinia cupana)

Guaraná (*Paullinia cupana*) - Figura 2, é um arbusto encontrado na Amazônia Central brasileira e pertence à família Sapindaceae, é uma trepadeira lenhosa podendo atingir 10 metros de altura, cresce em cachos e rendem muitos frutos vermelhos brilhantes, cada qual com 3 sementes. São valorizadas por seu alto teor de cafeína, que varia de 2,5 e 6%, possuindo propriedades antioxidantes. Sementes do guaraná são ricas em cafeína, esse teor é significativamente maior que a do café, cerca de 4 vezes, 10 vezes maior que o chá e 30 vezes maior que o cacau. Além do guaraná ser um ótima fonte energética, é apreciado por suas propriedades medicinais tais como estimulante do apetite, tônica, estimulante, analgésica, antidiarreica e adstringente (EDWARDS et al., 2005; RIBEIRO; COELHO; BARRETO, 2012).

Segundo a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), o guaraná é a terceira planta medicinal com maiores números de registros cadastrados neste órgão federal responsável pela regulamentação de medicamentos no Brasil (CARVALHO et al., 2008).

Figura 2: Semente do guaraná



Fonte: própria autoria.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Para o desenvolvimento dos filmes poliméricos utilizou-se pectina cítrica (VETEC), sorbitol (DINÂMICA), extrato da casca de semente de Guaraná e água destilada.

Inicialmente foram realizados ensaios com concentração de pectina 2% variando as concentrações de plastificante (Sorbitol - DINÂMICA) entre 10%, 20% e 30%, visando conhecer o comportamento das soluções obtidas e dos filmes formados em relação as características visuais, solubilidade em água e resistência mecânica.

4.2 Métodos

4.1.1 Elaboração do extrato

Foi elaborado um extrato hidroalcoólico, contendo, 50% etanol e 50% água destilada, usando-se 10% (m/v) da semente de Guaraná previamente seca e triturada. Esta solução de extrato foi colocada em banho ultrassom por 60 minutos a temperatura ambiente, peneirada e posteriormente centrifugada a 2.500 rpm por 20 mim. Após esse período o solvente foi retirado utilizando rota evaporador a 40°C por 3 horas ou até completa evaporação do etanol. A solução foi seca sob a bancada em ambiente climatizado a 19°C, para que se obtivesse o extrato seco, o qual foi utilizado no restante do experimento – Figura 3.

Figura 3: Processo de elaboração do extrato hidroalcoólico.



4.1.2 Elaboração dos filmes

Os filmes de pectina foram elaborados através da técnica de *casting* (FAKHOURI et al., 2013), como segue abaixo no fluxograma da fugira 4. A solução filmogênica foi preparada com 2% (m/v) de pectina e 10% de sorbitol (10g/100g de pectina). A dispersão foi aquecida sob a chapa de aquecimento até que alcançasse de 45 e 50°C, assim que foi atingida essa temperatura adicionou-se a pectina e o sorbitol e manteve-se a mesma durante 30 minutos, com agitação constante por meio de um agitador mecânico para solubilização total da pectina. As soluções filmogênicas foram colocadas, uniformemente sobre placas de Petri de acrílico em superfície nivelada, cerca de 45mL por placa e secas à temperatura ambiente durante aproximadamente 60 horas ou até total evaporação do solvente. Os filmes produzidos foram retirados das placas, embalados, identificados e armazenados em dessecador até posterior analise. No desenvolvimento dos filmes foram obtidas diferentes formulações, nas quais variou-se a concentração de extrato do guaraná. As formulações elaboradas, podem ser observadas na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações para os filmes de pectina com extrato da semente de guaraná.

Amostra:	Água (mL)	Pectina (g/100g)	Sorbitol* (g/100g)	Extrato*(g/100g)
Controle	100	2	10	0
2EG	100	2	10	0,04
4EG	100	2	10	0,08
6EG	100	2	10	0,12
8EG	100	2	10	0,16
10EG	100	2	10	0,20
12EG	100	2	10	0,24
20EG	100	2	10	0,40
30EG	100	2	10	0,60
40EG	100	2	10	0,80

^{*} Percentuais calculados em relação a massa de pectina.

Tanto os filmes controle como os filmes compostos pelo extrato da semente do guaraná foram avaliados quanto às propriedades físicos e químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas.

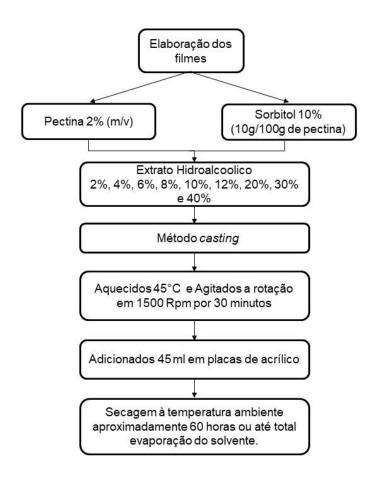


Figura 4: Fluxograma da elaboração dos filmes.

4.1.3 Espessura

A espessura do filme foi obtida por medição dos valores de cinco pontos aleatórios em diferentes segmentos do filme, com triplicatas do filme sendo analisadas, utilizando-se um micrômetro digital (Model COOLANT PROOF IP 65, Mitutoyo, Japan, resolução 0,001 mm).

4.1.4 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A PVA dos filmes foi determinada utilizando o método padrão E96 da ASTM modificado, e foi expressa em gmm/m²d.kPa. A permeabilidade ao vapor d'água foi determinada gravimetricamente a 25 °C. As amostras (0,0019 m²) foram fixados em células de acrílico contendo em seu interior cloreto de cálcio anidro (CaCl₂). O cloreto de cálcio anidro foi previamente secado em estufa a 140°C por 24 h e cerca de 5 g de CaCl₂ anidro foram utilizadas em cada célula. As células foram acondicionadas em

uma cuba hermética contendo solução de cloreto de sódio concentrada. Desta forma se determinou o ganho de peso (umidade) de cada célula com o tempo ocasionado pelo gradiente de UR de 2-75 %. As células foram pesadas a cada 60 min em uma balança analítica (OHAUS) por 10 horas e subsequentemente duas pesagens após 24 h e a relação linear entre a quantidade de água transferida por unidade de área e tempo foi obtida. A PVA foi calculada de acordo com a equação 1.

$$PVA = \frac{m/_t \cdot e}{A \cdot p_s \cdot \left(\frac{UR_1 - UR_2}{100}\right)}$$

Equação 1: Fórmula para PVA.

Onde: **e** é a espessura média de cada filme (m); **A** é a área de permeação (0,0019 m²); **UR1** é a umidade relativa no interior da cuba (75 %); **UR2** é a umidade relativa no interior das células (2 %); **ps** é a pressão de saturação do vapor a temperatura do ensaio (kPa); e o termo $^{\mathbf{m}}/_{\mathbf{t}}$ (g água/dia) foi calculado a partir da regressão linear obtida pelo ganho de massa em função do tempo.

4.1.5 Solubilidade em água

A análise de solubilidade em água foi realizada em triplicata, utilizando-se filmes com 2cm de diâmetro que foram imersos em 50mL de água destilada, mantidos sob agitação lenta e periódica, utilizando *shaker* por 24h a temperatura ambiente. Os fragmentos de filme restantes foram então retirados do banho e secos em estufa (105°C, 24h) para determinação da massa seca final (m_f), e comparados à massa seca inicial (m_i). Com esse procedimento determinou-se a perda de massa (**Pm**) por solubilização do filme, de acordo com a Equação 2:

$$Pm = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100$$

Equação 2: Solubilidade em água.

4.1.6 Determinação de cor

A cor dos filmes foi determinada utilizando-se o colorímetro Hunterlab (Colorquest II, Faifax, USA), seguindo o método HUNTERLAB. Os parâmetros L*, a* e b* foram determinados para cada formulação em triplicada. O cálculo de diferença total de cor (ΔE) foi realizado pela Equação 3:

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

Equação 3: Diferença total de cor (ΔE).

Onde: $\Delta \mathbf{L}^*$ é a variação em mais claro e escuro; $\Delta \mathbf{a}^*$ é a variação em vermelho e verde; $\Delta \mathbf{b}^*$ é a variação em azul e amarelo.

4.1.7 Transmitância UV-Vis

É a razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio e a quantidade de luz que incide perpendicularmente à superfície. A determinação de transmitância é feita pelos métodos ASTM D 1746 e D 1003, e medida em percentual (%). O equipamento utilizado foi o VARIAN CARY 50 CONC.

4.1.8 Espectroscopia no infravermelho (FTIR)

Esta técnica permite a caracterização da estrutura molecular do polímero através da identificação dos seus grupos funcionais, além de caracterizar as possíveis interações intra e intermoleculares existentes através do deslocamento de bandas de absorção características. Assim, as análises provenientes desta técnica caracterizam e avaliam domínios nos compósitos, bem como possíveis interações químicas entre os componentes das misturas físicas.

A identificação dos grupos funcionais e seus possíveis deslocamentos, foram avaliados usando um Espectrofotômetro modelo FT/IR-4100typeA no Laboratório de Óptica da UFGD. A faixa de comprimentos de onda usada foi de 550 a 4000 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

4.1.9 Propriedades térmicas

As análises térmicas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TGA) foram realizadas com os filmes controle e formulações com extrato de semente de Guaraná em diferentes concentrações. Por estas análises foi possível registrar a temperatura de decomposição térmica dos materiais que permite a análise de estabilidade térmica, processo de decomposição e análise da degradação residual de minerais a partir das cinzas.

4.1.10 Teor de cafeína

A determinação do Teor de Cafeína foi realizada para o extrato hidroalcoólico de semente de guaraná, conforme método espectrofotométrico por extração e purificação inicial. A partir dessa extração, a dosagem foi realizada por espectrofotometria baseados na absorção característica da cafeína a 274 nm. A análise foi feita em triplicata para a determinação do extrato do guaraná - Equação 4 (LUTZ, 2008; TERZI, 2010).

cafeína em
$$\frac{g}{100g} = \frac{(A-b) \times V}{a \times P \times 1000}$$

Equação 4: Teor de cafeína.

Onde **A** absorbância da amostra **b** = coeficiente linear da reta obtida na curva-padrão **a** absortividade (coeficiente angular da reta obtida na curva-padrão); **V** = volume em mL da diluição do resíduo da cafeína; **P** massa da amostra em gramas.

4.1.11 Fenólicos e Flavonóides

O teor de fenólicos totais foi determinado de acordo com o método de Folin-Ciocalteu, no qual as leituras em absorbância foram obtidas a 765 nm usando um espectrofotômetro UV-VIS (JENWAY, 7310 Spectrophotometer). Foram realizadas leituras em triplicata do extrato de guaraná hidroalcoólico. Os resultados foram expressos em miligramas equivalente de ácido gálico por grama (mg EAG.g⁻¹).

4.1.12 Antioxidante

A avaliação da atividade antioxidante foi realizada pelos métodos DPPH e ABTS.

A avaliação da inibição de radicais livres por extrato do guaraná e filmes a base de pectina e extrato ocorreu a partir da utilização do radical DPPH• (2,2-difenil-1-picrilidrazilo) (SIMIONATTO et al., 2007) e a capacidade antioxidante equivalente ao

Trolox (TEAC), ocorreu utilizando a técnica de Rufino et al. (2007) com adaptações. A leitura foi realizada em espectrofotômetro (Pró-Análise Uv1600) em um comprimento de onda de 517 nm. Utilizou-se a rutina como padrão para verificação da porcentagem de inibição. O cálculo para verificar a inibição do radical DPPH• (I%).

A avaliação da atividade de eliminação de radicais livres também foi determinada por ensaio de 2,2'-azinobis (3etilbenzotiazolina-6-ácido sulfônico) (ABTS•+), em que avaliada a porcentagem de inibição conforme metodologia descrita por Simionatto et al., (2007) e a capacidade antioxidante equivalente ao Trolox (TEAC), ocorreu utilizando a técnica de Rufino et al. (2007) com adaptações. O cálculo para verificar a inibição do radical ABTS•+ (I%) - Equação 5.

$$I\% = \left[\frac{(A_c - A_a)}{A_a}\right] \times 100$$

Equação 5: Fórmula para cálculo de porcentagem de inibição.

4.1.13 Análise estatística

O programa Statistica 7 foi utilizado para calcular as análises de variância (ANOVA), aplicado teste de Tukey para determinar diferenças entre as propriedades dos filmes e extrato no intervalo de 95% de confiança.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do extrato de guaraná

Muitas técnicas podem ser utilizadas para extrair compostos antioxidantes de plantas, tais como extração de Soxhlet, maceração, extração de fluido supercrítico, extração de água subcrítica e extração assistida por ultrassom entre outros. No entanto, o rendimento de extração e a atividade antioxidante não dependem apenas do método de extração, mas do solvente usado na extração. A presença de vários compostos antioxidantes com diferentes características químicas e polaridades pode ou não ser solúvel em um solvente particular sob determinada condição. Os solventes polares são frequentemente usados para recuperar polifenóis de matrizes de plantas. Os mais adequados são misturas aquosas contendo etanol, metanol, acetona e acetato de etilo. O etanol é conhecido como um solvente adequado para extração de polifenol e é seguro para consumo humano (DO et al., 2014).

Para a análise de DPPH, o resultado obtido foi expresso pelo índice de IC 50, que trata da concentração mínima de extrato necessária à inibição do radical DPPH em 50%. Sendo quanto menor os valores, maior a atividade antioxidante do extrato.

Os resultados de captura do radical DPPH (Tabela 2) sugerem que o extrato é capaz de eliminar radicais livres resultantes de rações e processos oxidativos, apresentando resultado significativo de 7,09±0,01 µg.mL· portanto, pode ser utilizado para a prevenção e redução da propagação de reações em cadeia de radicais livres. Em estudos avaliando o extrato da casca da semente do guaraná em diferentes temperaturas 30°C, 60°C e 80°C, apresentou valores de IC 50 em torno de 5,1 µg mL (OLIVEIRA, 2017). Ainda, obtiveram resultados da semente do guaraná superiores ao dessa pesquisa, cerca de <200 µg mL-1 (YAMAGUCHI, 2015).

Tabela 2: Tabela de compostos antioxidantes, percentual de inibição (%) do radical DPPH e ABTS e cafeína do extrato de semente de guaraná.

Análises	Extrato da semente de guaraná
DPPH	7,09±0,01 μg mL ⁻¹ de IC ₅₀
ABTS	2176,12±253,43 μmol de Trolox g ⁻¹
Fenólicos	23,70±0,50 mg EAG g ⁻¹
Flavonoides	45,09±0,77 mg quercitina g ⁻¹

Cafeína	106,21±12,76 g.100 g ⁻¹

Tabela 3: Valores obtidos de IC50 (µg mL⁻¹).

	Semente	Extrato	Quercetina
DPPH	31,10 μg mL ⁻¹	7,09 μg mL ⁻¹	7,92 µg mL ⁻¹

No método de captura do radical ABTS foi analisada a atividade antioxidante do extrato segundo o método de captura pelo radical ABTS, e os valores expressos em equivalente Trolox, que foi utilizado para a curva de calibração. Verificou-se que o extrato de guaraná apresenta valores com excelentes atividades antioxidantes.

Nos estudos realizados por Oliveira (2017), onde constatou-se altos valores de atividades antioxidantes do extrato do guaraná em relação a outros extratos estudados.

Em grande parte de alimentos *in natura* estão presentes compostos antioxidantes, promovendo a eles proteção contra-ataques de agentes oxidativos. Entre eles, os antioxidantes presentes nos vegetais são os compostos fenólicos, tais como flavonóides com suas propriedades benéficas de sequestrar radicais livres.

Os compostos fenólicos possuem capacidade de absorção e neutralização de radicais livres, isto se deve às suas propriedades de óxido-redução, as quais lhe conferem ação antioxidante. Estes compostos são estruturas químicas que apresentam hidroxilas e anéis aromáticos nas formas simples ou de polímeros, metabólitos secundários provenientes de fontes vegetais. São classificados em dois grupos: os flavonóides e os não flavonóides, onde se designam flavonóides aqueles que se caracterizam por possuir estrutura química C6-C3-C6. As substâncias com núcleo fenólico apresentam destaque como antioxidante, pois agem como eficientes captadores de espécies reativas de oxigênio (DEGÁSPARI; WASZCZYNSKYJ, 2004).

Antioxidantes fenólicos agem na etapa de iniciação e propagação do processo oxidativo, atuam como sequestradores de radicais e como quelantes de metais (RAMALHO; JORGE, 2006).

Os valores para o teor de fenólicos do extrato do guaraná, podem ser observados na Tabela 2, no qual obteve-se fenóis totais 23,70 mg EAG 100 g⁻¹. Em outros extratos como do café torrado estudado por Monteiro e Trugo (2005) verificaram teores de 350 e 1590 mg 100 g⁻¹. Em estudo elaborado por Yamaguchi

(2015) com extrato etanólico da casca do guaraná, encontraram resultados superiores ao extrato da semente utilizada neste estudo, com cerca de 35,18 mg EAG 100 g⁻¹ (MONTEIRO; TRUGO, 2005).

Flavonóides são importantes no crescimento e desenvolvimento saudável das plantas sendo essencial atração a de animais dispersores de semente e polinizadores, que atuam como defensores contra herbívoros e patógenos, são conhecidos pelo aumento de vida das plantas (GOULD; LISTES, 2005). Possuem uma estrutura básica formada por C6-C3-C6 difinil propano, com diversificados compostos do reino vegetal (BRAVO, 1998).

Valores de flavonóides foram obtidos 45,09±0,77 mg quercitina g⁻¹ do extrato hidroalcoólico de guaraná. Segundo estudos de Yamaguchi (2015) compostos totais de flavonóides do extrato da casca do guaraná é de 2,78%.

Segundo estudos de Ribeiro *et al.*, (2012), de acordo com a legislação brasileira de bebidas sabor guaraná devem conter entre 0,02g a 0,2g de semente de guaraná para cada 100mL do produto, esses teores são geralmente obtidos pela adição de um extrato hidroalcoólico (RIBEIRO; COELHO; BARRETO, 2012).

O conteúdo de cafeína do guaraná é 4 vezes consideravelmente maior que o do café, 10 vezes maior que o do chá e 30 vezes maior do que a do cacau (EDWARDS et al., 2005).

De acordo com os estudos de (SIMÕES et al., 2001) que além do extrato do guaraná possuir propriedades antioxidantes devido a presença de taninos, o mesmo possui elevado conteúdo de cafeína, que varia de 2,5 e 6%.

Estudos relatam que o método mais utilizado para a produção extração de guaraná consiste na extração direta das sementes com uma solução hidroalcoolica, obtendo 5% de cafeína e 13,4% de taninos (RIBEIRO; COELHO; BARRETO, 2012).

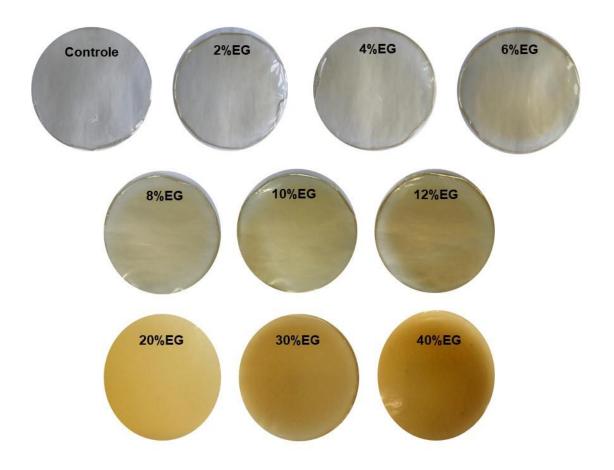
Os valores para o teor de cafeína do extrato seco do guaraná, que foi realizado em duplicata podem ser observados na Tabela 2, onde se obteve valores elevados de cafeína de 106,21 g para100 g de amostra.

5.2 Elaboração e caracterização dos filmes de pectina com guaraná

Por meio de avaliação subjetiva, observou-se que todas as formulações dos filmes de pectina adicionados com extrato hidroalcoólico da semente do guaraná apresenta características homogêneas, boa aparência, de fácil manuseio, boa

maleabilidade, considerável resistência e ausência de fissuras, podendo-se dizer então, que foi possível obter filmes com ótimo aspecto visual e de características consideradas satisfatórias, como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5: Aspecto visual dos filmes poliméricos elaborados com pectina, sorbitol e extrato hidroalcoólico de guaraná.



5.2.1 Espessura

A espessura de filmes é uma variável que está diretamente condicionada ao modo de obtenção destes, o controle dela pode ser relacionado a uniformidade do material, para que seja validada a comparação entre os mesmos. Essa propriedade pode ser afetada por alguns fatores, como substâncias voláteis, difusão de vapor de água bem como o nivelamento da superfície do local de secagem, quantidade de solução utilizada, entre outras. A solução filmogênica foi adiciona em placas de Petri de 140X15mm, com cerca de 45 ml de solução em cada placa, resultando uma espessura média de 0,058 mm para o controle e para os filmes com concentrações

mais baixas de extrato hidroalcoólico incorporado (2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12%) e 0,086 mm para as concentrações mais altas de extrato (20%, 30% e 40%).

5.2.2 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor d'água dos filmes depende de vários fatores como a temperatura, umidade relativa, espessura do filme e concentração de plastificante sorbitol (Figura 6). A temperatura pode afetar a solubilidade e a cinética de difusão. O sorbitol, possui uma alta natureza hidrofílica que favorece a permeação de vapor de água podendo aumentar a taxa de difusão da água dentro do filme. Os agentes plastificantes concedem uma maior flexibilidade à estrutura polimérica, aumentando a mobilidade da água dissolvida dentro da estrutura, e assim, facilitando a permeação da água através do filme (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007).

Figura 6: Capsulas de PVA, com filmes em triplicata.



Segundo Nisar *et al.*, (2018) a transferência de vapores de água ocorre principalmente através da parte hidrofílica de porções da estrutura do filme, e geralmente, depende da relação hidrofóbica-hidrofílica dos componentes que constituem o filme, estudos indicam que a incorporação de extratos pode não alterar diretamente a permeabilidade ao vapor de água.

Analisando os dados obtidos (Figura 7), nota-se que a amostra de filmes à base de pectina incorporados com diferentes concentrações de extrato do guaraná a 12EG apresenta uma diminuição significativa em relação ao controle. Ao estudar filmes de pectina com adição de diferentes tipos de extratos foram encontrados valores menores de PVA em relação ao controle, e que não se pode supor que a taxa de transmissão pode ser reduzida apenas pela adição de uma substância na matriz

do filme, mas o efeito distinto da incorporação de lipídios na microestrutura da matriz do filme é o determinante (NISAR et al., 2018a).

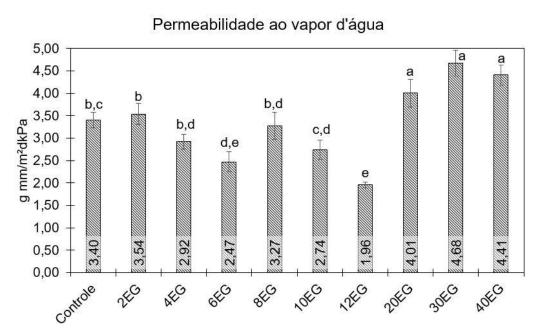


Figura 7: Dados permeabilidade ao vapor de água.

Entretanto, os filmes 2EG e 8EG tiveram resultados similares ao controle, os filmes nas concentrações de 30G e 40EG também obtiveram resultados elevados e similares, contudo a concentração com maior permeabilidade ao vapor de água foi a de 30EG, esses resultados podem ser explicados pelo fato da presença de extratos não terem alterado nem a interação da água com a matriz da pectina, o equivalente a solubilidade, e nem a difusividade da água. Alguns estudos verificam que a incorporação de extrato de guaraná não acarreta interferência significativa nas propriedades de permeabilidade de vapor de água em comparação ao filme controle (OLIVEIRA, 2017).

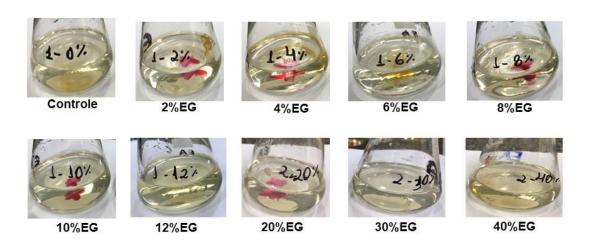
5.2.3 Solubilidade em água

Os resultados de solubilidade foram apresentados como tempo de solubilização completa dos filmes em água destilada à temperatura ambiente. Todos os filmes apresentaram 100% de solubilidade em tempos menores que 30 minutos, isso possivelmente, devido aos grupos OH, COOH e O, a pectina ser um polissacarídeo que possui elevado grau hidrofílico, quanto ao extrato da semente do

guaraná que apresentou alta solubilidade devido sua extratibilidade em solventes polares (H₂O + álcool). Sendo assim, um material de matriz polimérica biodegradável, não toxico e comestível, o produto no qual for aplicado o filme irá se dissolver por completo com o ato da mastigação, tornando essa alta taxa de solubilidade uma característica positiva e satisfatória para aplicações que demandem essa propriedade, como cápsulas de medicamentos, suplementos alimentares e embalagens comestíveis (

Figura 8).

Figura 8: Amostras de filme solubilizadas.



Como os filmes apresentam propriedades mecânicas desejáveis e solubilidades elevadas, eles podem ser usados em alimentos de baixo conteúdo de umidade. A boa solubilidade dos filmes demonstrou o possível uso destes filmes comestíveis como embalagem secundária na produção de saches contendo açúcar, os quais podem instantaneamente dissolver em água quente para bebidas como chás ou café. A solubilidade em água direciona a aplicação do biofilme polimérico como embalagem em produtos alimentícios. Em alguns casos, a total solubilização em água pode ser benéfica, como nos produtos semiprontos destinados ao preparo com cozimento. Entretanto, quando o alimento é liquido ou aquoso, biofilmes de elevada solubilidade não são indicados (Fakhouri *et al.*, 2007).

Resultados semelhantes foram obtidos por Sousa *et al.*, (2010) afirmando que filmes à base de polissacarídeos, são vítreos e, normalmente, apresentam moderada barreira contra oxigênio e dióxido de carbono sendo compatíveis com outros materiais,

sendo assim, possuem alta permeabilidade ao vapor de água e alta solubilidade em água, além de baixas propriedades mecânicas (SOUZA; DITCHFIELD; TADINI, 2009).

Segundo Muller *et al.*, (2009), a solubilidade é influenciada pelo tipo e quantidade do plastificante. Onde verificaram que o glicerol e sorbitol aumentam os valores de solubilidade do filme, sendo o sorbitol totalmente solúvel em água. Para o armazenamento é preferível uma baixa solubilidade do filme, uma solubilidade alta é vantajosa para alimentos que serão consumidos junto com o filme (LAOHAKUNJIT; NOOMHORM, 2004; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

5.2.4 Determinação de cor

Uma das propriedades importantes para aplicação em embalagem é a alta qualidade do atributo ótico do filme, sendo desejável que apresentem considerável brilho e transparência. Sendo considerada a cor um importante parâmetro de caracterização dos biofilmes, porém, está associada com a matéria-prima utilizada na elaboração dos mesmos (VICENTINI, 2003). No entanto, para se ter uma boa apresentação visual do produto, é desejável que as embalagens plásticas apresentem elevado brilho e alta transparência.

Oliveira *et al.*, (2016) afirmam que a cor não é um fator decisivo para o limite de uso, mas deve ser determinada. Porém, precisa-se levar em consideração a aplicação em que será destinada. No entanto, muitas vezes, a proteção contra a incidência de luz se faz necessária, ou seja, transparência baixa ou nula, como no condicionamento de produtos sensíveis a reações de deterioração catalisadas pela luz (reações fotoquímicas).

A diferença de cor (ΔE) nos dá informação sobre o aumento da coloração do material, mas não informa a cor do mesmo. Entretanto, os filmes adicionados de extrato obtido da semente do guaraná que promoveu no filme uma mudança de coloração, quando comparado ao controle, pode ser observado nos resultados da

Tabela 4.

Tabela 4. Valores para análise de cor dos filmes de pectina com extrato de guaraná.

Amostras	L	a*	b*	ΔΕ
Controle	90,13 ± 0,37 a	-0,36 ± 0,02 a	$6,88 \pm 0,37$ a	-
2EG	89,91 ± 0,72 a	-0.48 ± 0.01 a	$12,33 \pm 0,89$ b	$5,46 \pm 0,62$ a
4EG	$87,71 \pm 0,63$ b	-0.47 ± 0.04 a	14,28 ± 1,10 °	$3,59 \pm 0,67$ b,c
6EG	$85,83 \pm 0,52$ ^c	-0.75 ± 0.06 a	$18,26 \pm 0,63$ d	$5,17 \pm 0,03$ a
8EG	$83,78 \pm 0,41$ d	-0,34 ± 0,11 ^a	$21,40 \pm 0,65$ e	$4,16 \pm 0,84$ a,c
10EG	$81,88 \pm 0,42$ e	0.34 ± 0.10 b	$24,55 \pm 0,27$ f	$4,13 \pm 0,02$ a,c
12EG	$78,60 \pm 0,75$ f	$1,79 \pm 0,38$ ^c	$27,54 \pm 0,49$ g	$5,45 \pm 0,59$ a
20EG	$90,63 \pm 0,18$ a	79,15± 0,30 ^f	4,12± 0,17 ^f	43,95± 0,80 ^f
30EG	90,34± 0,24 a	76,26± 0,79 ^f	7,10± 0,79 ^f	47,92± 1,02 ^f
40EG	86,43± 1,95 ^f	68,45± 2,99 ^f	14,23± 2,59 ^f	50,83± 0,46 ^f

A adição do extrato de guaraná nos filmes em diferentes concentrações exerceu influência nos parâmetros L*, a* e b*, quando correlacionados as diferentes concentrações de extrato hidroalcoólico do guaraná, pode-se notar que a maior concentração de extrato acarretou em diminuição do parâmetro L* (claro/escuro). Este resultado é devido a maiores porcentagens de extratos adicionados ao filme pelo fato do extrato apresentar coloração mais escura. Pode se observar que os filmes controle, 2EG e 4EG apresentam valores acima de 87, o que indica que esses filmes produzidos nessas determinadas concentrações de extrato, apresentam tonalidades mais claras.

Para os parâmetros a* que varia do vermelho ao verde e b* que varia azul ao amarelo, pode-se notar que os filmes tenderam a coloração verde e amarelo, tendo uma diferença significativa.

Oliveira (2017) estudando filmes de gelatina com extrato de guaraná, verificou valores de L* (90,5 ±0,3), a* (-0,75 ±0,02) e b*(4,1 ±0,5) apresentando valores similares a esta pesquisa.

Em estudos com extratos etanólicos de guaraná em filmes de gelatina de porco, encontraram valores similares aos obtidos por este estudo, sendo L* (91,7), a* (-0,74) e b*(2,56) (BONILLA; SOBRAL, 2017).

A variação de cor (∆E) na

Tabela 4 para a amostra 2EG foi 5,46 semelhante aos valores obtidos para amostra 6EG, 8EG, 10EG e 12EG, o menor valor amostrado de variação de cor foi para a amostra 4EG com 3,59. Considera-se os valores amostrados que são condizentes com as formulações das amostras, constatando-se que conforme a adição de extrato crescente a partir de 2% a variação de cor foi significativamente elevada nas porcentagens de 20%, 30% e 40% de extrato, permanecendo no intervalo de 3,59 – 50,83.

De acordo com o trabalho de Oliveira (2017) referente ao extrato de guaraná, obteve-se a variação do ΔE de 4,8, verificamos que ambos os valores são semelhantes.

5.2.5 Transmitância UV-Vis

Compostos como lipídios, clorofila, carotenóides, antocianinas, entre outros, quando expostos à luz, sofrem reações que levam à degradação por reações fotoquimicas (energia + O₂). A análise de transmitância quantifica a luz que atravessa a embalagem, ou seja, a eficiência do filme como barreira de radiações UV e Vis, importante para determinar qual embalagem usar em cada alimento conforme sua composição e fotosensibilidade. Assim, as propriedades de barreira à luz/UV foram obtidas através da submissão das amostras de filmes a uma varredura espectrométrica a comprimentos de onda que variaram entre 800 nm e 200 nm, sendo a transmitância de luz percentual obtida.

Observou-se (Figura 9) uma baixa transmissão de luz na gama de UV entre 400 a 550 nm para os filmes de pectina com extratos, resultados condizentes com dados encontrados na literatura (OLIVEIRA, 2017).

Os filmes de pectina sem extratos apresentaram valores de cerca de 98% de transmitância no comprimento de onda de 300 nm, com a adição dos extratos de guaraná a transmitância diminuíu para cerca de 0% nas amostras acima de 8EG.

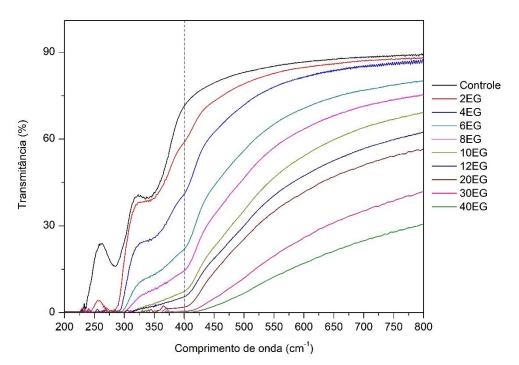


Figura 9: Gráfico de transmitância.

Os filmes elaborados apresentaram boa barreira a luz UV, fato que pode contribuir para a manutenção de sua atividade e antioxidante, visto que a melhora na propriedade de barreira à luz/UV dos filmes é uma ferramenta para combater a oxidação de alimentos devido a não permeabilidade da luz (energia).

5.2.6 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia FTIR representa uma técnica importante para a detecção das interações intermoleculares através da ligação de hidrogênio entre dois polímeros. A alteração da frequência de vibração dos grupos envolvidos na ligação de hidrogênio, como resultado de mudanças na densidade eletrônica local, pode indicar as interações cadeia-cadeia entre dois polímeros (NEŠIĆ et al., 2017).

O espectro de pectina Figura 10, mostrou uma banda larga em torno de 3000-3500 cm⁻¹, decorrente dos modos vibracionais de alongamento de OH devido à ligação de hidrogênio inter e intramolecular do ácido galacturônico. Fortes bandas de absorção a aproximadamente 1670 cm⁻¹ foram atribuídas ao estiramento de grupos C-O a partir de ácido carboxílico não ionizado (metilado ou protonado). As bandas a 1357 cm⁻¹ e 1228 cm⁻¹ correspondiam a vibrações de oscilação de CH₂, enquanto bandas a 1368 cm⁻¹ e 920 cm⁻¹ correspondiam a vibrações de tesoura e vibração de grupos metil éster (ŠEŠLIJA et al., 2018).

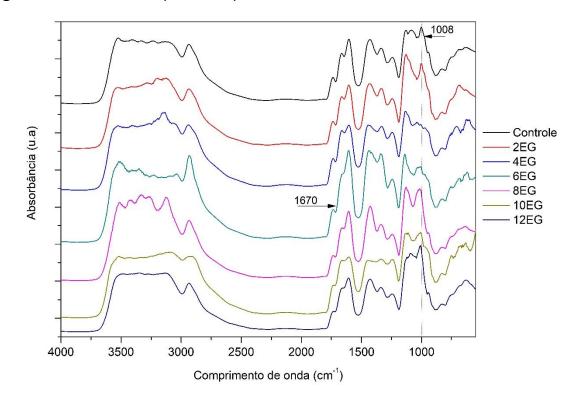


Figura 10: Gráfico de espectroscopia no infravermelho.

Comparando os espectros obtidos, não são observadas mudanças acentuadas decorrentes da presença dos compostos do extrato da semente de guaraná. As modificações observadas são pequenas e podem estar intimamente relacionados com interações de hidrogênio restritas devido à natureza mais hidrofóbica da incorporação do extrato.

O estudo de Oliveira et al. (2016) com compostos de pectina e minerais (MMT) viram uma notável diferença no espectro de FTIR, a faixa em torno de 1670 cm⁻¹, presente tanto em pectina quanto em filmes, a qual é atribuída à vibração de alongamento antissimétrica do carboxilato, enquanto a faixa em torno de 1630 cm⁻¹ (mostrando um pico no MMT e ombros em todos os filmes) corresponde ao modo de flexão de todas as moléculas de água não dissociadas presentes nos materiais (OLIVEIRA et al., 2016).

Diferentemente do observado neste estudo Bernhardt et al. (2017) constatou que a região denominada como impressão digital (1200 a 900-850 cm⁻¹) de pectinas, diminuiu (BERNHARDT et al., 2017).

Resultados semelhante aos obtidos foram publicados por Azeredo et al. (2016) em seu estudo sobre desenvolvimento de filmes de pectina com suco de romã e ácido cítrico (AZEREDO et al., 2016).

Para as amostras com 20, 30 e 40% de extrato de guaraná, não foi possível obter gráficos de absorbância, pois não pode-se identificar claramente os picos caracteristicos das substâncias (**Figura 11: Gráfico** de espectroscopia no infravermelho. Figura 11.

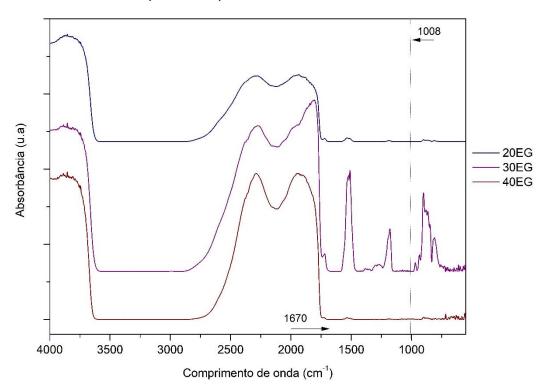


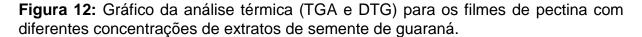
Figura 11: Gráfico de espectroscopia no infravermelho.

5.2.7 Propriedades térmicas

As informações sobre alterações estruturais intermoleculares causadas por variações de temperatura são necessárias para determinar a resistência térmica de um material de embalagem (NISAR et al., 2018c).

A estabilidade térmica de filmes comestíveis de pectina incorporados com extratos de semente de guaraná em diferentes porcentagens foi estudada por análise termogravimétrica para entender melhor a interação estrutural entre a matriz polímerica e o aditivo (extrato hidroalcoólico do guaraná).

Nas Figura 12 e Figura 13 podem ser observados os dados referentes a curvas TGA/DTG de amostras de filmes de pectina pura e suas formulações contendo extrato de semente de guaraná.



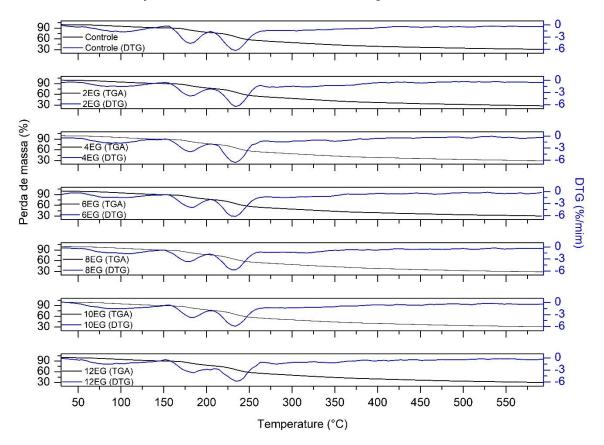
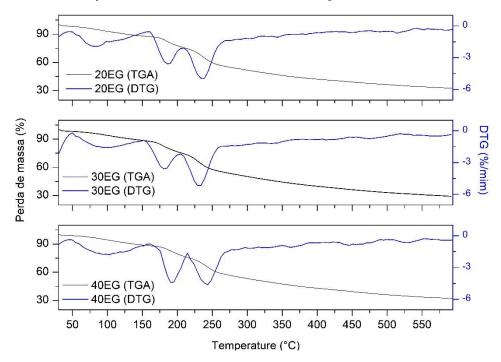


Figura 13: Gráfico da análise térmica (TGA e DTG) para os filmes de pectina com diferentes concentrações de extratos de semente de guaraná.



Analisando as curvas (Figuras 12 e 13), dois degraus de perda de massa pronunciados podem ser distinguidos: o primeiro, da temperatura ambiente até 180°C, e o segundo entre 200°C e 250°C. O primeiro estágio pode ser relacionado com a perda de água absorvidas e incorporadas de diferentes formas bem como compostos sensíveis a temperatura como antioxidantes. Tem sido relatado que existem três tipos de água absorvida em polímeros hidrofílicos: água congelada livre, ligada e não congelada ou água ligada.

A curva de degradação da pectina pura apresentou um degrau intenso de evaporação de água até 100°C, enquanto as amostras modificadas apresentaram diferentes padrões térmicos de perda de massa contínua em uma faixa de temperatura de 30 a 180°C. As diferenças nos gráficos podem indicar que as modificações, como a incorporação de extrato de semente de guaraná propostas afetaram a interação água-pectina (ŠEŠLIJA et al., 2018).

O segundo estágio de perda de massa foi atribuído à degradação da pectina na faixa de temperatura de 180-250°C. Foi anteriormente relatado que a degradação de cerca de 60% da perda de massa derivou principalmente da decomposição pirolítica. Consiste na descarboxilação primária e secundária envolvendo grupos laterais ácidos e carbono no anel. O degrau de degradação mais intenso num intervalo de temperatura de 180-285°C (atingindo o máximo a 233°C) pode ser observado para ambas amostras, fato similar ao relatado por Šešlija et al. (2018). Ainda, a degradação de amostras contendo extrato começou a temperaturas ligeiramente inferiores quando comparadas com a pectina pura. Isso pode ser atribuído ao maior número de ligações éster nos filmes de pectina contendo extratos.

A estabilidade ao calor T_{onset}, considerada a primeira inflexão da curva DTG, se manteve em torno de 160°C. As curvas de degradação térmicas podem ser observadas na Figura 14.

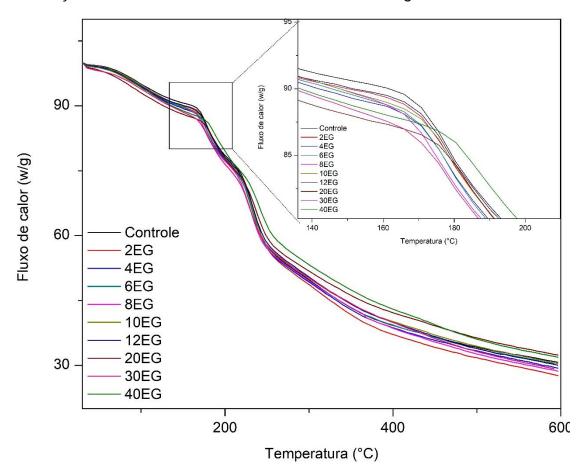
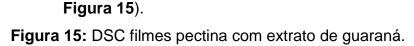


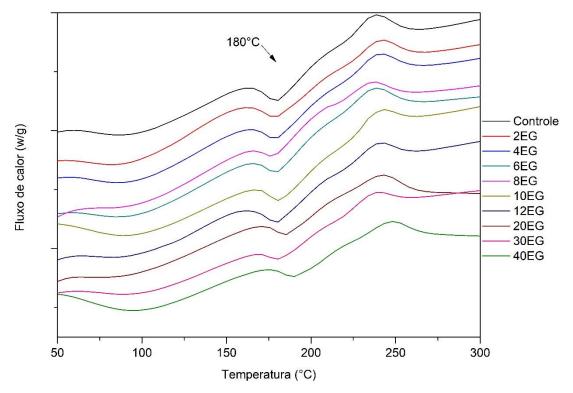
Figura 14: Gráfico da análise térmica (TGA) para os filmes de pectina com diferentes concentrações de extratos hidroalcoólicos de semente de guaraná

As propriedades térmicas da pectina dependem, principalmente, de sua composição química e transição de estado aconteceu durante o processamento, bem como na interdependência de ambos os fatores (NISAR et al., 2018c). Alterações no fluxo de calor na transição térmica ocorrendo entre 80 e 100°C, estiveram associadas, principalmente, à evaporação da água ligada aos grupos hidrofílicos na estrutura polimérica (NEŠIĆ et al., 2017; NISAR et al., 2018a; ŠEŠLIJA et al., 2018).

Uma etapa de decomposição observada em torno de 160°C foi associada à decomposição e despolimerização da pectina, que mostrou a taxa máxima de decomposição em 228,86 °C para filmes de pectina pura. Observa-se que a adição de extrato de semente de guaraná nos filmes de pectina não altera os picos endotérmicos, apenas a amostra 40EG mostrou uma oscilação maior (Figura 12).

Curvas calorimétricas de varredura diferencial (DSC) exibindo as alterações endotérmicas induzidas termicamente de filmes de pectina entre 70 e 300 °C são mostradas na ().





A curva DSC mostrou o surgimento de um pequeno pico em torno de 180°C. Esses picos exotérmicos podem estar relacionados ao derretimento dos filmes.

5.2.8 Fenólicos e Antioxidantes

A atividade antioxidante dos filmes medida com o método de captura do radical DPPH dos filmes produzidos com extrato da semente do guaraná apresentaram maiores atividades antioxidantes (Tabela 5 e 6). Houve um aumento da atividade antioxidante em relação ao filme controle, em todas as concentrações estudadas. Conforme a tabela 5 foi feito na concentração de 10 µg.mL, de filme, na tabela 6 a inibição do radical DPPH foi feita em três concentrações (100, 200 e 600 µg.mL) para os filmes 20%, 30% e 40%, onde pode se ver que houve um aumento na atividade antioxidante.

Tabela 5. Tabela de compostos fenólicos e percentual de inibição (%) do radical DPPH e ABTS de soluções filmogênicas na concentração de 10 mg mL⁻¹.

Amostrasi	Fenólicos	DPPH	ABTS
Amostras:		(µg mL)	(µg mL)

	(mg Fenólicos/g extrato)		
Controle	0,90±0,00 ^a	0,01±0,00a	0,12±0,01 ^a
2EG	6,54±0,74 ^b	$0,15\pm0,00^{b}$	$0,34\pm0,02^{b}$
4EG	10,20±0,43°	$0,29\pm0,00^{c}$	0,53±0,02°
6EG	13,87±0,11 ^d	$0,39\pm0,00^{d}$	$0,75\pm0,00^{d}$
8EG	17,08±0,40 ^e	0,51±0,00 ^e	0.87 ± 0.00^{e}
10EG	19,15±0,03 ^f	$0,61\pm0,00^{f}$	0,92±0,00e
12EG	24,86±0,82 ^g	$0,67\pm0,02^{g}$	0,91±0,02 ^e
20EG	27,91±0,82 ^c	-	-
30EG	41,97±0,82 ^b	-	-
40EG	46,91±0,82 ^a	-	-

Letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças estatísticas significativas ao nível de 5%.

Tabela 6. Percentual de inibição (%) do radical DPPH de soluções de diferentes concentrações de filmes.

Amostras:	100 μg mL ⁻¹	200 μg mL ⁻¹	600 μg mL ⁻¹
20EG	0,38	0,67	0,93
30EG	0,47	0,72	0,94
40EG	0,69	0,91	0,95

Estudos observaram que em filmes a base de gelatina de peixe, quando adicionado extrato etanólico de cúrcuma houve um aumento proporcional de atividade antioxidante (BITENCOURT et al., 2014). Aumento da atividade antioxidante com a adição de extratos naturais em filmes foi observado por Tongnuanchan, Benjakul e Prodpran (2012), em filmes de gelatina de peixe com extrato de óleo essencial de raiz de gengibre e raiz de cúrcuma e por Moradi et al., (2012) em estudo com filmes à base de quitosana com óleo essencial de Zataria multiflora Boiss e extrato de semente de uva (MORADI et al., 2012; TONGNUANCHAN; BENJAKUL; PRODPRAN, 2012).

No método da captura do radical ABTS o filme controle teve atividade antioxidante (Tabela 5). De acordo com os resultados obtidos por Gomez-Estaca et al., (2009), onde os resultados foram similares com a gelatina de peixe. Os filmes com extrato de guaraná obtiveram um aumento na capacidade antioxidante, mais pronunciado em maiores concentrações de extrato no filme.

Segundo Bitencourt et al., (2014), houve aumento da atividade antioxidante com o aumento da concentração de extrato em filmes de gelatina suína acrescidos de extrato etanólico de cúrcuma, por Oliveira (2017) em filmes de gelatina de porco com diferentes tipos de extratos (guaraná, hortelã e pitangueira) e por Gómez-Estaca et

al., (2009) em filmes de gelatina de peixe acrescidos de orégano e alecrim (GÓMEZ-ESTACA et al., 2009).

No filme o maior valor observado de teores fenólicos foi para a formulação 40EG que foi de 46,91 mg Fenólicos/g de extrato (Tabela 5), onde continha maior quantidade de extrato de guaraná, isso se deve pelo fato de que o extrato tenha apresentado elevado conteúdo de compostos fenólicos, como pode ser observado na Tabela 2. Encontrados valores inferiores ao deste trabalho cerca de 24,86 mg Fenólicos/mL de extrato, da atividade fenólica de filmes com extrato de boldo-do-chile. (MAKISHI, 2016). Já em outros estudos obteve-se resultados com cobertura adicionado extrato de caju de 5,21 mg ác. gálico/g cobertura seca (EÇA, 2015).

6. CONCLUSÃO

O extrato hidroalcoólico da semente do guaraná apresentou bons índices de atividade antioxidante, e alto teor de cafeína, coerentes com a literatura, indicativos importantes para a utilização do mesmo. Os filmes elaborados foram visualmente homogêneos e de coloração levemente amarelada, bem como, possuíam transparência e maleabilidade.

Algumas propriedades dos filmes foram dependentes da concentração do extrato da semente do guaraná, como a atividade antioxidante de fenólicos e métodos DPPH e ABTS, permeabilidade ao vapor d'agua, cor e transmitância UV –Vis. A adição do extrato não alterou significativamente as propriedades de espessura, solubilidade, propriedades térmicas, espectroscopia no infravermelho.

Por vezes o extrato pode não interferir nos parâmetros amostrados, acerca das propriedades térmicas, não houveram alterações significativas nas temperaturas de degradação dos filmes, mantendo a T_{onset} em torno de 160°C.

Com base nos resultados, considera-se que a utilização deste material para embalagem pode ser vantajosa, pois os filmes apresentam propriedades desejáveis, como proteção a luz ultravioleta, alta solubilidade, resistência a temperatura, atividade antioxidante e podem ser propostos para conservação de alimentos com baixa umidade.

7. REFERÊNCIAS

AZEREDO, H. M. C. et al. Development of pectin films with pomegranate juice and citric acid. **Food Chemistry**, v. 198, p. 101–106, maio 2016.

BERNHARDT, D. C. et al. Pectin-based composite film: Effect of corn husk fiber concentration on their properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 164, p. 13–22, 15 maio 2017.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, p. 17–25, 1 set. 2007.

BIERHALZ, A. C. K. Confecção e caracterização de biofilmes ativos à base de pectina BTM e pectina BTM/alginato reticulados com cálcio. **Dissertação de Mestrado**, p. 137, 2010.

BITENCOURT, C. M. et al. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films. **Food Hydrocolloids**, v. 40, p. 145–152, 1 out. 2014.

BONILLA, J.; SOBRAL, P. J. DO A. Antioxidant and antimicrobial properties of ethanolic extracts of guarana, boldo, rosemary and cinnamon. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 20, n. 0, 2017.

BRAVO, L. Polyphenols: chemistry, dietary sources, metabolism, and nutritional significance. **Nutrition reviews**, v. 56, n. 11, p. 317–33, nov. 1998.

BUREAU, G.; MULTON, J. L. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. [s.l.] Acribia, 1995.

CANTERI, M. H. G. et al. Pectina: da matéria-prima ao produto final. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 149–157, 2012.

CARVALHO, A. C. B. et al. Situação do registro de medicamentos fitoterápicos no Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 18, n. 2, p. 314–319, jun. 2008.

CHAICHI, M. et al. Preparation and characterization of a novel bionanocomposite edible film based on pectin and crystalline nanocellulose. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 167–175, 10 fev. 2017.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J.-A.; VOILLEY, A. Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 38, n. 4, p. 299–313, maio 1998.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N. PROPRIEDADES ANTIOXIDANTES DE

COMPOSTOS FENÓLICOS. Curitiba: [s.n.].

DO, Q. D. et al. Effect of extraction solvent on total phenol content, total flavonoid content, and antioxidant activity of *Limnophila aromatica*. **Journal of Food and Drug Analysis**, v. 22, n. 3, p. 296–302, 1 set. 2014.

EÇA, S. K. Desenvolvimento de coberturas e filmes de pectina incorporados de extratos de frutas: Estudo da estabilidade e difusão de nutrientes, efeito fotoprotetor e antioxidante quando aplicado em alimentos. [s.l.] [s.n.], 2015.

EDWARDS, H. G. M. et al. FT-Raman spectroscopic studies of guarana and some extracts. **Analytica Chimica Acta**, v. 532, n. 2, p. 177–186, mar. 2005.

FAKHOURI, F. M. et al. Comparative study of processing methods for starch/gelatin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 95, n. 2, p. 681–689, 20 jun. 2013.

FARAHNAKY, A. et al. Physicochemical and mechanical properties of pectin-carbon nanotubes films produced by chemical bonding. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 8–14, 1 jun. 2018.

GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Antioxidant properties of tuna-skin and bovine-hide gelatin films induced by the addition of oregano and rosemary extracts. **Food Chemistry**, v. 112, n. 1, p. 18–25, 1 jan. 2009.

GOULD, K. S.; LISTES, C. **Flavonoid functions in plants**. Flavonoids ed. [s.l: s.n.]. HAN, J. H. Edible Films and Coatings: A Review. **Innovations in Food Packaging**, p. 213–255, 1 jan. 2014.

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

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food technology (USA)**, 1986.

KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. **Foof Technol**, v. 51, 1997.

LAOHAKUNJIT, N.; NOOMHORM, A. Effect of Plasticizers on Mechanical and Barrier Properties of Rice Starch Film. **Starch - Stärke**, v. 56, n. 8, p. 348–356, 1 ago. 2004. LUTZ, A. **Métodos fídico-químicos para análise de alimentos**. [s.l: s.n.].

MAJHENIČ, L.; ŠKERGET, M.; KNEZ, Ž. Antioxidant and antimicrobial activity of guarana seed extracts. **Food Chemistry**, v. 104, n. 3, p. 1258–1268, 1 jan. 2007.

MAKISHI, G. L. DA A. Propriedades de soluções filmogênicas e de filmes de gelatina ou colágeno com extrato de boldo-do-Chile. Pirassununga: Biblioteca

Digital de Teses e Dissertações da Universidade de São Paulo, 9 jun. 2016.

MAMANI, H. N. C. Produção e caracterização de filmes compostos de metilcelulose, glucomanana, pectina, gelatina e lipídios. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2009.

MONTEIRO, M. C.; TRUGO, L. C. Determinação de compostos bioativos em amostras comerciais de café torrado. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 637–641, ago. 2005.

MORADI, M. et al. Characterization of antioxidant chitosan film incorporated with *Zataria multiflora* Boiss essential oil and grape seed extract. **LWT - Food Science and Technology**, v. 46, n. 2, p. 477–484, maio 2012.

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, 1 jul. 2009.

NEŠIĆ, A. et al. Pectin-polyvinylpyrrolidone films: A sustainable approach to the development of biobased packaging materials. **Composites Part B: Engineering**, v. 110, p. 56–61, 1 fev. 2017.

NISAR, T. et al. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670–680, 2018a.

NISAR, T. et al. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670–680, 1 jan. 2018b.

NISAR, T. et al. Characterization of citrus pectin films integrated with clove bud essential oil: Physical, thermal, barrier, antioxidant and antibacterial properties. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 670–680, 1 jan. 2018c.

NÚÑEZ-FLORES, R. Physical and functional characterization of active fish gelatina films incorporated with lignina. **Food Hydrocolloids**, v. 30, p. 163–172, 2013.

OLIVEIRA, T. G. DE. Caracterização de filmes à base de gelatina com extratos vegetais. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2017.

OLIVEIRA, T. Í. S. et al. Pomegranate peel pectin films as affected by montmorillonite. **Food Chemistry**, v. 198, p. 107–112, 1 maio 2016.

PAIVA, E. P.; LIMA, M. S.; PAIXÃO, J. A. Propriedades químicas e importância sobre a estrutura da parede celular de frutos durante o processo de maturação. **Revista**

Iberoamericana de Polímero, p. 196–211, 2009.

PORNSAK SRIAMORNSAK. Chemistry of Pectin and Its Pharmaceutical Uses: A Review. **Silpakorn University International Journal**, 2003.

RAJ, S. A Review on Pectin: Chemistry due to General Properties of Pectin and its Pharmaceutical Uses. v. 1, 2012.

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

RIBEIRO, B. D.; COELHO, M. A. Z.; BARRETO, D. W. Obtenção de extratos de guaraná ricos em cafeína por processo enzimático e adsorção de taninos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 15, n. 3, p. 261–270, 2012.

ŠEŠLIJA, S. et al. Edible blend films of pectin and poly(ethylene glycol): Preparation and physico-chemical evaluation. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 494–501, 1 abr. 2018.

SILVA, M. A. DA; BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCH, T. G. Alginate and pectin composite films crosslinked with Ca2+ ions: Effect of the plasticizer concentration. **Carbohydrate Polymers**, v. 77, n. 4, p. 736–742, 19 jul. 2009.

SIMÕES, C. M. O. et al. **Farmacognosia : da planta ao medicamento**. [s.l.] UFRGS, 2001.

SOARES, L. C. et al. OBTENÇÃO DE BEBIDA A PARTIR DE SUCO DE CAJU (Anacardium occidentale, L.) E EXTRATO DE GUARANÁ (*Paullinia cupana sorbilis* Mart. Ducke). **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 23, p. 387–390, 2001.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizers in edible films and coatings. **Innovations in Food Packaging**, p. 403–433, 2005.

SOUSA, S. A. et al. Determinação de taninos e metilxantinas no guaraná em pó (*Paullinia cupana* Kunth, Sapindaceae) por cromatografia líquida de alta eficiência. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 20, n. 6, p. 866–870, dez. 2010.

SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. Biodegradable Films Based on Biopolymers for Food Industries. In: [s.l: s.n.]. p. 511–537.

SPATAFORA SALAZAR, A. S. et al. External factors and nanoparticles effect on water vapor permeability of pectin-based films. **Journal of Food Engineering**, 26 set. 2018. TERZI, D. M. **AVALIAÇÃO DO TEOR DE CAFEÍNA EM PRODUTOS DESCAFEÍNADOS**. [s.l.] Instituto Municipal de Ensino Superior de Assis – IMESA., 2010.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties and antioxidant

activity of fish skin gelatin film incorporated with citrus essential oils. **Food Chemistry**, v. 134, n. 3, p. 1571–1579, 1 out. 2012.

VIANA, R. M. et al. Nanofibrillated bacterial cellulose and pectin edible films added with fruit purees. **Carbohydrate Polymers**, v. 196, p. 27–32, 15 set. 2018.

VICENTINI, N. M. [UNESP]. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. **Aleph**, p. xvii, 198 f.: il., gráfs., , 2003.

YAMAGUCHI, K. L. Caracterização de substâncias fenólicas de resíduos de frutos amazônicos e avaliação para o uso biotecnologico. [s.l.] Universidade Federal do Amazonas, 2015.