



FILMES ATIVOS ANTIOXIDANTE DE AMIDO OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL DA MANGA E ADITIVADO DE ÁCIDOS FENÓLICOS

RITA DE CASSIA ANDRADE DA SILVA; CRISTIANI VIEGAS BRANDÃO GRISI;
SANIERLLY DA PAZ DO NASCIMENTO; SARA BRITO DA SILVA; ANTONIA LUCIA
DE SOUZA

RESUMO

Este estudo teve como objetivo investigar a utilização do amido extraído da amêndoa da manga Tommy Atkins na produção de filmes biodegradáveis, os quais foram aditivados com extrato de orégano. As etapas experimentais incluíram a obtenção da farinha da amêndoa, extração do amido, preparação do extrato de orégano, elaboração dos filmes F1 (com 1% de extrato em massa) e F2 (sem extrato) e análises físico-químicas dos filmes. As amostras apresentaram uma aparência visual satisfatória, sem imperfeições visíveis e com uma distribuição homogênea. A espessura da formulação F1, contendo o extrato de orégano, apresentou uma espessura maior em comparação com a formulação F2, sugerindo uma influência direta da adição do extrato. Além disso, o F1 mostrou-se mais flexível, embora menos resistente que o F2. A inclusão do extrato de orégano resultou em um aumento no teor de umidade do F1 em relação ao F2, destacando-se também pela sua maior biodegradabilidade. As análises de grupos funcionais revelaram similaridade, indicando características típicas de polissacarídeos. O pico endotérmico identificado em todas as amostras refletiu o processo de gelatinização do amido, sendo influenciado pela variedade de manga e pela adição do extrato de orégano. Com relação a cristalinidade, foi evidenciado a estrutura semicristalina do amido, com padrão A, e as alterações durante a produção dos filmes. Os resultados indicam a viabilidade dessa combinação de materiais, oferecendo uma solução sustentável para o desenvolvimento de embalagens funcionais destinadas aos alimentos. Ademais, sugere uma resposta promissora às crescentes demandas por embalagens biodegradáveis na indústria alimentícia, representando um avanço significativo no campo das embalagens de alimentos.

Palavras-chave: Amido de manga; Extrato de orégano; Filmes biodegradáveis; Embalagens sustentáveis; Conservação de alimentos.

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais para embalagens ativas, capazes de prolongar a vida útil dos alimentos e reduzir o uso de conservantes, representa um avanço tecnológico significativo na indústria alimentícia. Optar por componentes naturais e biodegradáveis para essas embalagens é uma alternativa mais favorável, considerando os impactos ambientais dos polímeros tradicionais derivados da indústria petroquímica, que não são biodegradáveis (NAVARRE *et al.*, 2022).

Em virtude de sua biocompatibilidade, ampla disponibilidade, custo acessível e características funcionais, o amido tem se destacado como um material recomendado para ser

empregado na confecção de embalagens ativas. A estrutura do amido é composta por duas partes principais: a amilose e a amilopectina. A variação nas proporções desses componentes em grânulos de amido confere características físico-químicas e funcionais bastante distintas. O beneficiamento dos resíduos de sementes de manga (*Mangifera indica*) da variedade Tommy Atkins para a extração de amido apresenta uma oportunidade promissora para melhorar a viabilidade econômica das unidades de processamento de frutas. A utilização eficiente dos resíduos de frutas não apenas contribuirá para a redução da contaminação ambiental, mas também diminuirá a necessidade das fontes convencionais de amido (BANGAR *et al.*, 2021).

Aditivos naturais, como o extrato de orégano, tem sido utilizado na substituição de conservantes químicos com a finalidade de evitar os riscos de toxicidade. Seu uso como aditivo antioxidante e antimicrobiano em materiais de embalagem tem sido aplicado devido ao seu alto teor de compostos fenólicos. Além disso, a utilização de filmes que incorporam esses extratos em matrizes poliméricas comumente resulta em alterações nas propriedades físico-químicas, mecânicas, de barreira, antioxidantes e antimicrobianas, em comparação aos filmes sem aditivos (TAKMA; KOREL, 2019).

Neste contexto, a hipótese deste estudo é que o amido de manga é um biopolímero que pode ser usado para produção de filmes ativos, contendo extrato de orégano como aditivo natural, por ser fonte de compostos fenólicos. Logo, o objetivo deste estudo foi investigar a viabilidade de desenvolver embalagens ativas utilizando amido extraído de resíduos de sementes de manga da variedade Tommy Atkins, com a incorporação de aditivos naturais como o extrato de orégano. Além disto, foi avaliado as propriedades físico-químicas, antioxidantes e biodegradabilidade dos filmes.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As sementes da manga Tommy Atkins foram secas em estufa a 65 °C por 72 h. Após extração das amêndoas, a farinha foi obtida através de um processador doméstico e armazenada em sacos plásticos no freezer para análises futuras. O método proposto por Fontes (2018) foi utilizado para extrair o amido. Um total de 20 g de farinha foram incubados em solução de NaHSO3 (0,26% m/v), a 50 °C por 20 h, homogeneizados, filtrados em peneira de 150 mesh e centrifugados a 6000 rpm por 10 min. O material residual foi submetido a secagem em liofilizador por 24 h.

Os extratos de orégano foram obtidos através da imersão da erva seca em etanol anidro (99,8%) numa proporção de 1:10 (m/v, g de planta seca/10 mL de líquido) ao longo de 5 dias, mantidos em condições de temperatura ambiente. Após o período, foi feita uma filtração, o solvente removido foi por rotaevaporação à 70 °C. Depois de secos, os extratos foram conservados em frascos âmbar e em temperatura ambiente (25 °C).

A elaboração dos filmes seguiu o método de casting, utilizando a metodologia de Araujo *et al.* (2023). Foram elaboradas duas formulações: F1 (com 1% de extrato em massa) e F2 (sem extrato), esta última servindo como controle. As proporções de amido, glicerol e extrato de orégano são detalhadas na tabela 1. Em seguida, os filmes foram armazenados em um dessecador com umidade relativa de 75% a 25 °C. Após o período de armazenamento, os filmes foram removidos para as etapas de caracterização.

Tabela 1 - Formulações dos filmes

%m/m	F1	F2
Amido	4%	4%
Glicerol	1%	1%
Extrato de orégano	1%	-
Água destilada	94%	95%

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

As análises físico-químicas da composição centesimal foram conduzidas conforme os métodos descritos pela AOAC International (2012). Foram realizadas análises para determinar a porcentagem de proteínas (Kjeldahl), lipídios (920.39), cinzas (900.02), umidade (926.12) e carboidratos (Nifext). Para o teor de amido foi utilizado o método de Lane-Enyon (1934).

A atividade antioxidante *in vitro* foi avaliada utilizando o método de DPPH. Foram preparadas soluções aquosas do extrato de orégano (1 mg/mL) e do filme (10 mg/mL), que foram misturadas com uma solução de DPPH. Após 30 min de repouso, a absorbância foi medida a 517 nm em um espectrofotômetro UV/VIS. Os testes foram realizados em triplicata, e a atividade antioxidante foi calculada em relação à capacidade de eliminação do radical (%). A medição da espessura dos filmes foi realizada com um paquímetro digital em cinco posições distintas, sendo a média dessas medidas considerada como a espessura final do filme. A análise de tração foi conduzida conforme o padrão ASTM D882-12, utilizando um dispositivo estático da SHIMADZU e amostras de dimensões pré-definidas. Os corpos de prova foram testados a uma velocidade de separação de 12,5 mm/min, com 10 medições realizadas para cada formulação. Quanto ao teor de umidade e solubilidade, seguiram-se adaptações da metodologia de Amalini *et al.* (2018), incluindo a secagem das amostras a 105 °C por 24 h e o cálculo da solubilidade como a porcentagem da massa de matéria seca insolúvel após imersão em água destilada e subsequente secagem.

A biodegradabilidade dos filmes foi avaliada com base no método adaptado de De Carli *et al.* (2022), observando a diminuição de massa após exposição à microbiota do solo por 15 dias. Amostras de filmes retangulares de 25 mg foram enterradas a 15 cm de profundidade em recipientes plásticos. Após períodos de 1, 4, 8 e 15 dias, os filmes foram desenterrados, lavados, secos em estufa a 60 °C por 24 h e pesados. Todos os procedimentos foram realizados em triplicata.

As análises dos grupos funcionais do amido e dos filmes foram realizadas utilizando um espectrofotômetro FTIR (Shimadzu). Os espectros foram obtidos no modo ATR na faixa de 4000 a 600 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras, conforme descrito por Zhu *et al.* (2023). Os parâmetros térmicos do amido e dos filmes foram avaliados utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC-60) da SHIMADZU, operado com gás nitrogênio a uma taxa de fluxo de 30 mL/min. As amostras, com massa variando de 3,0 a 3,5 mg, foram acondicionadas em recipientes de alumínio fechados e aquecidas até 300 °C a uma taxa de 10 °C/min. Após as análises, os dados foram registrados e armazenados (BATISTA *et al.*, 2019). A análise de difração de raios X (DRX) do amido e filmes foi obtida através dos parâmetros propostos por Spagnol *et al.* (2018). Foi utilizado um difratograma de raios X com uma tensão aplicada de 40 kV e uma corrente de 40 mA a radiação $\text{CuK}\alpha$ a 25 °C na faixa de $2\theta = 5-50^\circ$ e uma velocidade de 1° min^{-1} .

Os resultados foram apresentados como média $\pm$ desvio padrão ($n=3$), utilizando tabelas e gráficos. Para análises estatísticas, foi utilizado o software Excel, enquanto a plotagem dos gráficos foi realizada com o software Origin 8.0.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores da composição centesimal do amido da amêndoa de manga extraído, conforme apresentados na Tabela 2, assemelham-se aos mencionados por Mendes, Bora e Ribeiro (2012), indicando variações nas proporções centesimais de acordo com a variedade, época de cultivo e condições ambientais. Este resultado destaca a influência de diversos fatores na composição das mangas. Notavelmente, o teor de amido atingiu 95% referente aos 81,94 % de carboidrato superando significativamente os 71,56% relatados pelos autores para a manga do tipo "Atkins". Essa discrepância reforça a influência dos fatores mencionados na proporção

de amido.

Tabela 2 - Composição centesimal da farinha de manga Tommy Atkins

Material	Umidade (%m/m)	Cinzas (%m/m)	Lipídeos (%m/m)	Proteínas (%m/m)	Carboidratos (%m/m)
Amido da amêndoa da manga	4,10	1,16	8,28	5,68	81,94

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

O DPPH demonstrou um significativo potencial para a conservação de embalagens alimentícias (tabela 3). Os compostos fenólicos predominantes no orégano, como carvacrol e timol, são responsáveis por sua capacidade antioxidante. Pesquisas indicam que a adição de extrato de orégano aos filmes confere propriedades antioxidantes (LEE *et al.*, 2016).

Tabela 3 - Avaliação da atividade antioxidante por DPPH

Amostras	%Inibição DPPH
Extrato	91,64 ± 0,08
F1	81,66 ± 1,36

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

O filme F1 exibe maior espessura do que o F2, como indicado na Tabela 4, possivelmente devido às interações intermoleculares da composição, que tendem a aumentar a solução filmogênica e, conseqüentemente, a espessura do filme. O aumento da adição de extrato está associado ao aumento da espessura do filme. Essa maior espessura pode ser atribuída à presença de um teor de sólidos mais elevado na matriz do filme, juntamente com a interrupção da organização estruturada da matriz do filme pelas gotículas do extrato. Os filmes apresentaram comportamentos distintos em relação à resistência à tração e ao alongamento. A formulação F1 mostrou ser mais flexível e menos resistente, em uma relação inversa em comparação com o F2. Esse comportamento é semelhante ao relatado na literatura para filmes com amidos de fontes não convencionais (CHOU *et al.*, 2023).

Tabela 4 - Espessura e propriedades mecânicas dos filmes F1 e F2

Formulações	Espessura (mm)	RT (Mpa)	Alongamento (%)	Umidade (%)	Solubilidade (%)
F1	0,126 ± 0,0195	7,33 ± 0,89	20,79 ±0,97	16,61 ±1,74	18,48 ±1,78
F2	0,116 ± 0,0167	12,18 ±0,61	8,60 ±0,99	13,66 ±1,81	21,33 ±2,14

Fonte: Elaborada pela autora (2024)

O filme F2, sem adição de extrato, registrou o menor índice de umidade, enquanto o filme F1 alcançou o teor mais elevado, conforme evidenciado na Tabela 4, indicando que a presença e a quantidade do extrato incorporado no filme têm um impacto direto nesse parâmetro. A literatura relata que a inclusão de certos extratos pode resultar em um aumento na umidade dos filmes, devido à presença ampliada de grupos hidroxila, que têm afinidade por moléculas de água (KUMAR *et al.*, 2020). Quanto à solubilidade, o filme F2 apresenta um teor maior, sugerindo que F1 é menos solúvel em comparação ao F2.

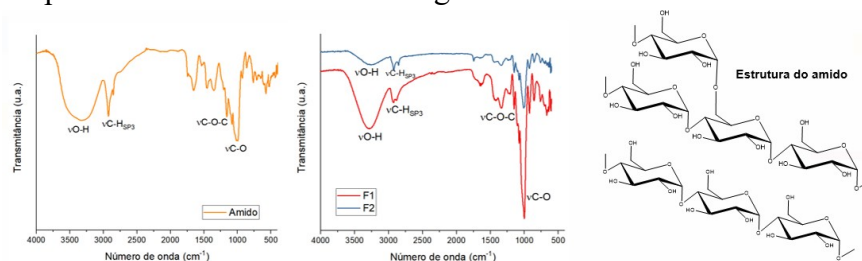
Durante os 15 dias de enterramento em solo, os filmes F1 e F2 apresentaram percentuais de perda de massa de 60% e 43%, respectivamente. O filme F1 exibiu uma taxa de degradação mais elevada em comparação com o F2, evidenciando que a quantidade de extrato incorporado no filme influencia esse parâmetro, possivelmente devido à sua influência na umidade. A presença de umidade pode ativar os processos metabólicos dos organismos presentes no solo em relação aos filmes, acelerando assim sua degradação. Esse padrão é corroborado com as

observações por Kumar *et al.* (2022) ao adicionar extratos vegetais aos filmes, resultando em um aumento da umidade e promovendo a degradação por processos bioquímicos.

Os espectros de amido e dos filmes F1 e F2 mostraram alta similaridade, conforme a figura 1.

A banda 1000 cm^{-1} se refere ao estiramento $\nu\text{C} - \text{O}$, indicativo de grupo álcool e éter. A presença da banda situada em 3268 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento $\nu\text{O} - \text{H}$. Observa-se também uma banda de estiramento em 1152 cm^{-1} , a qual é associada ao estiramento $\nu\text{C} - \text{O} - \text{C}$, inerente às ligações glicosídicas encontradas em polissacarídeos e ligações no anel da amilose e amilopectina. Nota-se, na faixa que abrange de 2900 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} , uma banda distinta localizada em 2932 cm^{-1} , correspondendo ao estiramento $\nu\text{C} - \text{H}$ de carbono saturado. Os espectros do amido e dos filmes revelam uma alta semelhança, indicando grupos funcionais característicos de polissacarídeos e mostrando que o extrato de orégano não interfere significativamente na formulação do filme. Ademais, as ligações O-H, C-O e C-O-C presente nos aditivos e filmes são cruciais nas interações intermoleculares, formando ligações de hidrogênio que afetam significativamente as propriedades mecânicas dos filmes (Liu *et al.*, 2017), justificando a diferença de propriedades entre F1 e F2.

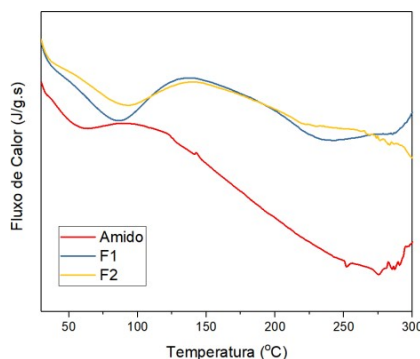
Figura 1 - espectro de IV do amido de manga e dos filmes



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

Em todas as amostras, foi identificado um pico endotérmico em torno de 86°C para F2, 95°C para F1 e um pico menos evidente a 62°C para o amido, de acordo com a figura 2. Esse evento corresponde à temperatura de gelatinização do grânulo de amido, resultando na desestruturação da organização cristalina e na formação de uma matriz gelatinosa. Variações de temperatura podem ocorrer devido à variedade de manga, como observado por Hassan *et al.* (2018), que relataram temperaturas entre 65°C e 68°C para variedades de manga. A diferença de comportamento entre F1 e F2 pode ser atribuída à adição do extrato de orégano.

Figura 2 – DSC do amido e do filme F1 e F2

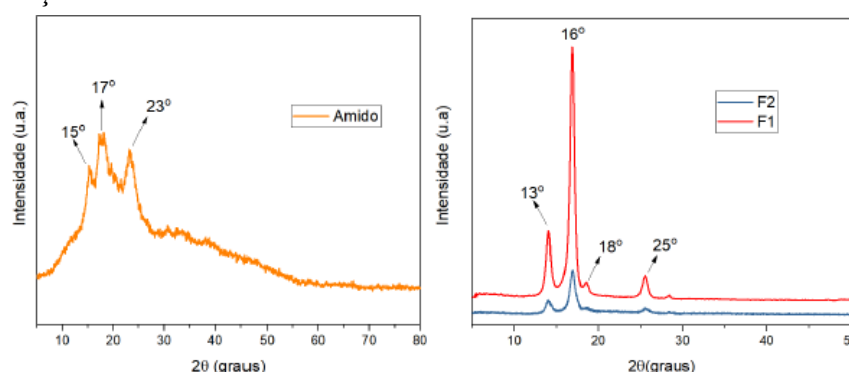


Fonte: Elaborada pela autora (2024)

O difratograma do amido de manga, conforme mostrado na figura 3, revela uma

estrutura semicristalina com picos de cristalização em 15°, 17° e 23°, caracterizando o amido como padrão cristalino do tipo A. Os filmes exibiram picos de cristalização correspondentes à estrutura do amido em 13°, 16° e 18°, com o pico mais intenso em 16° para F1, possivelmente devido aos constituintes fenólicos do extrato (LIU *et al.*, 2017). Durante o processo hidrotérmico, a estrutura cristalina do amido é modificada, resultando em uma estrutura amorfa na matriz do filme. Após o resfriamento, a amilose solubilizada passa por um processo de reconstituição cristalina por meio de interações intermoleculares, como as ligações de hidrogênio. Além disso, a secagem do filme pode promover a recristalização da amilose (ISSA *et al.*, 2018).

Figura 3 – Difração de raios -x do amido e do filme F1 e F2



Fonte: Elaborada pela autora (2024)

4 CONCLUSÃO

Portanto, o amido da amêndoa de manga apresentou composição centesimal semelhante a valores relatados na literatura, demonstrando a influência de fatores como variedade, época de cultivo e condições ambientais. Destaca-se o teor de amido alto, divergindo de outros relatos para variedades de manga distintas. A produção de filmes com extrato de orégano revelou propriedades antioxidantes promissoras, indicando potencial para embalagens alimentícias. A influência do extrato na espessura, propriedades mecânicas e degradação dos filmes foi evidente, assim como sua interação com a matriz do filme. Além disso, a análise térmica mostrou diferenças na temperatura de gelatinização entre os filmes e o amido, sugerindo alterações na estrutura cristalina durante a produção. Em suma, esses filmes representam uma alternativa promissora para a conservação de alimentos, oferecendo uma abordagem sustentável e biodegradável. Futuras investigações devem focar na otimização das formulações para garantir a qualidade e eficácia desses materiais em diversas aplicações industriais.

REFERÊNCIAS

- AMALINI, A.N.; NORZIAH, M.; KHAN, I.; HAAFIZ, M. Exploring the properties of modified fish gelatin films incorporated with different fatty acid sucrose esters. *Food Packag. Shelf Life*, 15, 105–112, 2018.
- ARAÚJO, M. N. P.; GRISI, C. V. B.; DUARTE, C. R.; ALMEIDA, Y. M. B.; VINHAS, G. M. Active packaging of corn starch with pectin extract and essential oil of Turmeric Longa Linn: Preparation, characterization and application in sliced bread, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 226, 1352-1359, 2023.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS. *Official methods of analysis*, 9th Edition, Washington DC, 2012.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, Philadelphia, 2012.
BANGAR, S. P.; KUMAR, M.; WHITESIDE, W. S. Mango seed starch: A sustainable and eco-friendly alternative to increasing industrial requirements. *International Journal of Biological Macromolecules.*, 183, 1807–1817, 2021.

BATISTA, J.; ARAÚJO, C.; JOELE, M.P.; SILVA, J.; LOURENÇO, L. Study of the effect of the chitosan use on the properties of biodegradable films of myofibrillar proteins of fish residues using response surface methodology. *Food Packag. Shelf Life*, 20, 100306, 2019.

CHOU, M.; OSAKO, K.; LEE, T.; WANG, M.; LU, W.; WU, W. Characterization and antibacterial properties of fish skin gelatin / guava leaf extract bio-composited films incorporated with catechin. *LWT*, 178(February), 114568. 2023.

De CARLI, C.; AYLANC. V.; MOUFFOK, K. M.; SANTAMARIA-ECHART, A.; BARREIRO, F.; TOMÁS, A.; PEREIRA C.; RODRIGUES, P.; VILAS-BOAS, M.; FALCÃO, S.I. Production of chitosan-based biodegradable active films using bio-waste enriched with polyphenol propolis extract envisaging food packaging applications *Int. J. Biol. Macromol.*, 213, pp. 486-497, 2022.

FONTES, R. L. S. Extração e caracterização de biopolímeros obtidos a partir do resíduo agroindustrial da manga ubá (*Mangifera Indica L.*): aplicação em filmes alimentícios. 2018. 137 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

HASSAN, B.; CHATHA, SAS.; HUSSAIN, AI.; ZIA, K.M.; AKHTAR, N. Akhtar, Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: a review, *Int. J. Biol. Macromol.* 109, 2018.

ISSA, A. T.; SCHIMMEL, K. A.; WORKU, M.; SHAHBAZI, A.; IBRAHIM, S. A.; TAHERGORABI, R. Sweet Potato Starch-Based Nanocomposites: Development, Characterization, and Biodegradability. *Starch/Staerke*, 70(7–8), 1–8, 2018.

KUMAR, L.; DESHMUKH, R. K.; GAIKWAD, K. K. Antimicrobial packaging film from cactus (*Cylindropuntia fulgida*) mucilage and gelatine. *International Journal of Biological Macromolecules*, 215 (March), 596–605. 2022.

KUMAR, P.; MAHAJAN, P.; KAUR, R.; GAUTAM, S. Nanotechnology and its challenges in the food sector: a review. *Materials Today Chemistry*, 17, 100332, 2020.

LANE, J.H.; EYNON, L. Determination of reducing sugars by Fehling's solution with methylene blue indicator, *Norman Rodge*, London, 8 p., 1934.

LEE, J.-H.; YANG, H.-J.; LEE, K.-Y.; SONG, K. B. Physical properties and application of a red pepper seed meal protein composite film containing oregano oil. *Food Hydrocolloids*, 55, 136–143, 2016.

LIU, J.; LIU, S.; WU, Q.; GU, Y.; KAN, J.; JIN, C. Effect of protocatechuic acid incorporation on the physical, mechanical, structural and antioxidant properties of chitosan film. *Food Hydrocoll*, 73, 90-100, 2017.

MENDES, M.L.M.; BORA, P.S.; RIBEIRO, A.P.L.; Propriedades morfológicas e funcionais e outras características da pasta do amido nativo e oxidado da amêndoa do caroço de manga (*Mangifera indica* L.), variedade Tommy Atkins. *Rev Inst Adolfo Lutz*. São Paulo; v.71, n.1, p. 76-84, 2012.

NAVARRE, N.H.; MOGOLLÓN, J.M.; TUKKER, A.; BARBAROSSA, V. Recycled plastic packaging from the dutch food sector pollutes asian oceans, *Resour. Conserv. Recycl.* 185, 2022.

SPAGNOL, C.; FRAGAL, E.; WITT, M. A.; FOLLMAN, H. D. M.; SILVA, R.; RUBIRA, A. F. al. Mechanically improved polyvinyl alcohol-composite films using modified cellulose nanowhiskers as nano-reinforcement. *Carbohydrate Polymers*, [s.l.], v. 191, p.25-34, jul.2018. TAKMA, D. K.; KOREL, F. Active packaging films as a carrier of black cumin essential oil: Development and effect on quality and shelf-life of chicken breast meat, *Food Packag. Shelf Life* 19, 2019.

ZHU, Z.; CHEN, H.; ZHU, X.; SANG, Z.; SUKHISHVILI, S.; UENUMA, S.; ITO, K.; KOTAKI, M.; SUE, H.-J. Strengthening and Toughening of Polybenzoxazine by Incorporation of Polyrotaxane Molecules. *Compos. Sci. Technol*, 235, 109976, 2023.