



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

LUIS ALEJANDRO MARZANO BARREDA

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA
BIODEGRADÁVEL PARA BANANA E BRÓCOLIS FRESCOS**

Londrina
2017

LUIS ALEJANDRO MARZANO BARREDA

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA
BIODEGRADÁVEL PARA BANANA E BRÓCOLIS FRESCOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, em cumprimento das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Fábio Yamashita.

Co-orientador: Dra. Ana Paula Bilck.

Londrina
2017

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Barreda, Luis Alejandro Marzano .

Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável para banana e brócolis frescos / Luis Alejandro Marzano Barreda. - Londrina, 2018.
93 f. : il.

Orientador: Fabio Yamashita.

Coorientador: Ana Paula Bilck.

Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Agrárias, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, 2018.
Inclui bibliografia.

1. zeólitas - Tese. 2. poli (adipato co-tereftalato de butileno) - Tese. 3. banana - Tese. 4. brócolis - Tese. I. Yamashita, Fabio. II. Bilck, Ana Paula. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Agrárias. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos. IV. Título.

LUIS ALEJANDRO MARZANO BARREDA

**DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGEM ATIVA BIODEGRADÁVEL
PARA BANANA E BRÓCOLIS FRESCOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos da Universidade Estadual de Londrina, em cumprimento das exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência de Alimentos.

BANCA EXAMINADORA

Orientador: Prof. Dr. Fabio Yamashita
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Profa. Dra. Maria Victoria Eiras Grossmann
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Prof. Dr. Sergio Ruffo Roberto
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Londrina, 20 de março de 2018.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais, Dilmer e Emma, grandes exemplos e incentivadores.

Aos meus irmãos Eduardo e Juan Carlos, à minha avó Agripina e ao meu avô Jesus que em paz descanse, ele teria gostado de ver me formar de mestre.

Ao meu orientador Prof. Fábio Yamashita e minha co-orientadora Dr^a Ana Paula Bilck, pelo exemplo de humildade, pesquisadores.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento muito especial para meu orientador Prof. Dr. Fábio Yamashita, pela confiança, pela orientação e pela ajuda oferecida durante o mestrado. Fico muito grato de ter sido orientando dele, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade e pelo carinho.

Agradeço imensamente à minha co-orientadora Dr^a Ana Paula Bilck, por ter me ajudado durante a execução do projeto, pelo apoio em todos os momentos e pela grande amizade.

Ao grupo POLIBIOTEC, à Prof^a Dr^a Maria Victória Eiras Grossmann, por compartilhar seus conhecimentos e ensinamentos. À Isadora Nogueira por toda ajuda e conhecimentos compartilhados que contribuíram no desenvolvimento do projeto.

Aos amigos que conheci durante o mestrado: Bruna Gerônimo, Raissa, Gervásio, Bruna Böger, Fernanda e aos amigos que conheci na UEL de outros cursos: Natália, Helena, Tainara, Matheus, Maria Laura, Vic, Caroline Gil, Giovana, pelo convívio, amizade e conhecimentos trocados.

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos pelos ensinamentos repassados que contribuíram para minha formação acadêmica.

Ao PEC-PG (Programa Estudante Convênio-Pós-Graduação) e CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pela concessão da bolsa.

Aos meus pais, por todo o amor e apoio, compreensão, inspiração, incentivo por serem exemplo de dedicação ao conhecimento e ambos da mesma área que eu (Eng. de Alimentos), sem vocês nada disso seria possível. Aos meus irmãos, pela amizade e pela paciência. Aos meus avós, meus tios e primos por todo o carinho.

Obrigado também para todos aqueles que, mesmo não citei aqui contribuíram de forma positiva durante o mestrado no Brasil.

MARZANO BARREDA, Luis Alejandro. **Desenvolvimento de embalagem ativa biodegradável para banana e brócolis frescos**. 2018. 93 f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

RESUMO

Polímeros biodegradáveis têm emergido como substitutos promissores dos plásticos convencionais, como o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT). Ao longo do tempo, surgiram novas formas de embalagens para alimentos, como a embalagem ativa e inteligente. As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que, devido à sua porosidade e capacidade de adsorver moléculas específicas, têm sido utilizadas como adsorvedores de etileno para aumentar a vida útil de frutas e hortaliças. O objetivo foi desenvolver uma embalagem ativa biodegradável para banana e brócolis frescos com diferentes blendas de amido de mandioca, poliéster biodegradável e zeólita como adsorvedor de etileno, e um indicador colorimétrico para o acompanhamento do amadurecimento/senescência da fruta e hortaliça visando aumentar a vida útil e indicar o estágio de maturação/senescência. Foram usados azul de bromotimol e vermelho de metila para a produção do indicador colorimétrico. A embalagem ativa biodegradável foi caracterizada quanto às características físicas, propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. Foi feita a medição de cor do indicador colorimétrico durante o tempo de armazenagem das bananas e brócolis. A fita indicadora foi analisada por sua cor durante o tempo de armazenagem das bananas e brócolis. As bananas e brócolis foram analisados quanto à sua perda de massa, teor de sólidos solúveis totais, acidez titulável, pH, teor de vitamina C, firmeza e cor. As bananas foram armazenadas durante 7 dias a 25 °C. Neste caso, o indicador de amadurecimento foi capaz de detectar o CO₂ das bananas, mas a embalagem com zeólitas não foi capaz de aumentar a vida útil da fruta. Os brócolis foram armazenados a 12 °C. A embalagem ativa biodegradável com zeólitas foi eficiente para reduzir o metabolismo dos brócolis preservando a cor e o teor de vitamina C durante 7 dias.

Palavras-chave: Poli (adipato co-tereftalato de butileno). Zeólita. Amido termoplástico. Extrusão sopro em balão. Indicador de amadurecimento.

MARZANO BARREDA, Luis Alejandro. **Development of biodegradable active packaging for fresh banana and broccoli.** 2018. 96 p. Dissertation (Master's Degree in Food Science) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

ABSTRACT

Biodegradable polymers have emerged as a promising substitute for conventional plastics such as poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT). Over time, new forms of food packaging have emerged, such as active and intelligent packaging. Zeolites are crystalline aluminosilicates and they have been used as ethylene scavengers to increase fruit and vegetable shelf life due to their porosity and ability to adsorb specific molecules. The aim of this study was to develop a biodegradable active packaging for fresh banana and broccoli with different blends of cassava starch, biodegradable polyester and zeolite as ethylene scavenger, and a colorimetric indicator to monitor fruit and vegetable maturation/senescence aiming to increase the shelf life and indicate the stage of maturation/senescence. Bromothymol blue and methyl red were used for the production of the colorimetric indicator. The biodegradable active packaging was characterized in terms of physical characteristics, mechanical properties and water vapor permeability. Color measurement of the colorimetric indicator was performed during the storage time of the bananas and broccolis. Bananas and broccolis were analyzed for their weight loss, total soluble solids, titratable acidity, pH, vitamin C content, firmness and color. The bananas were stored for 7 days at 25 °C. In this case, the ripeness indicator was able to detect CO₂ produced by the bananas, but the packaging zeolites were not able to increase the shelf life of the product. The broccolis were stored at 12 °C. Active biodegradable packaging with zeolite was efficient to reduce the metabolism of fresh broccoli florets stored at 12 °C, preserving the color, and vitamin C content for seven days.

Keywords: Poly (butylene adipate-co-terephthalate). Zeolite. Thermoplastic starch. Blown extrusion. Ripeness indicator.

LISTAS DE FIGURAS

CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- Figura 1** –Estrutura do grânulo de amido20
- Figura 2** –Estrutura química do PBAT, “m” representa a cadeia alifática e “M” a cadeia aromática21
- Figura 3** –Construção de uma zeólita a partir de tetraedros de (SiO₄)⁴⁻ e (AlO₄)⁵⁻ formando: zeólita A (LTA), faujasita (FAU) e sodalita (SOD).....25

CAPÍTULO 2 – TESTES PRELIMINARES PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS E FITAS INDICADORAS INTELIGENTES

- Figura 1** –Imagem da banana embalada no filme inteligente46
- Figura 2** –Mistura de pellets de PBAT, amido de mandioca, glicerol, vermelho de metila, azul de bromotimol e NaOH.....47
- Figura 3** –Fitas produzidas por *casting* sob efeito do CO₂ produzidos pela reação de HCl 1 N e bicarbonato de sódio48

CAPÍTULO 3 – DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BANANAS

- Figura 1** –Sorption isotherms of the formulations FZ and CF58
- Figura 2** –Cross section SEM images of the formulations CF (control films) and FZ (films containing zeolites). Magnification 400x and 800x.....60
- Figura 3** –Surface section SEM images of the formulations CF (control films) and FZ (films containing zeolites). Magnification 400x and 800x.....61
- Figura 4** –Hue value of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed banana – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).....62
- Figura 5** –Titratable acidity of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed bananas – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).....63

Figura 6 –Weight loss of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non- perforated control films, non-perforated films with zeolite, non- packed banana – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).....	64
Figura 7 –Total soluble solids of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non- perforated control films, non-perforated films with zeolite, non- packed banana – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).....	65
Figura 8 –Firmness of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed banana – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).....	66
Figura 9 –Total color difference of the ripeness indicator labels during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed banana – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively)	67
Figura 10 –PCF and NPCF treatments with RIL of the second day of storage	68

CAPÍTULO 4 – DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BROCCOLI FLORETS

Figura 1 – Sorption isotherms of the formulations FZ and CF.....	79
Figura 2 – Total color difference of the broccoli florets during storage time at 12 °C.....	81
Figura 3 – Luminosity of the broccoli florets during storage time at 12 °C	81
Figura 4 – Chroma of the broccoli florets during storage time at 12 °C.....	82
Figura 5 – Hue value of the broccoli florets during storage time at 12 °C	83
Figura 6 – Vitamin C content of the broccoli florets during storage time at 12 °C.....	84
Figura 7 – Weight loss of the broccoli florets during storage time at 12 °C	85

Figura 8 – Hue value of the senescence indicator labels during storage time at 12 °C.....	85
Figura 9 – Broccoli florets after 4 days at 12 °C.....	86

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 4 – DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BANANA

Table 1 – Concentration of cassava starch (CS), poly (butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), zeolite (ZE), citric acid (CA) and glycerol (GLY) to produce biodegradable active packaging.....	53
Table 2 – Sorption parameters obtained by the regression adjustment of GAB model	58
Table 3 – Results of tensile testing of the films before and after the applications with bananas	59
Table 4 – Parameters of the second-order kinetics equations of banana firmness during storage time at 25 °C	66

CAPÍTULO 5 – DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BROCCOLI FLORETS

Table 1 – Concentration of cassava starch (CS), poly (butylene adipate-coterephthalate) (PBAT), zeolite (ZE), citric acid (CA) and glycerol (GLY) to produce biodegradable active packaging	75
Table 2 – Sorption parameters obtained by the regression adjustment of GAB model	79
Table 3 – Mechanical properties of the films	80

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 1 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
1 AMIDO TERMOPLÁSTICO	19
2 POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBAT)	20
3 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS	21
3.1 BLENDS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PBAT.....	22
4 EMBALAGENS ATIVAS PARA FRUTAS E HORTALIÇAS	23
4.1 ZÉOLITAS	24
5 EMBALAGENS INTELIGENTES PARA FRUTAS E HORTALIÇAS	26
6 EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA	28
7 FRUTAS E HORTALIÇAS	29
7.1 BANANA	30
7.2 BRÓCOLIS	31
REFERÊNCIAS	32
CAPÍTULO 2 – TESTES PRELIMINARES PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS E FITAS INDICADORAS INTELIGENTES	44
1 MATERIAL E MÉTODOS	44
1.1 MATERIAL.....	44
1.2 MÉTODOS.....	45
1.2.1 Formulações.....	45
1.2.2 Produção De Embalagens Inteligentes.....	45

1.2.3	Análise Subjetiva	46
2	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
1.1	ANÁLISE SUBJETIVA	46
3	CONSIDERAÇÕES	48
	REFERÊNCIAS.....	48
	CAPÍTULO 3 – DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BANANAS	50
	ABSTRACT.....	50
1	INTRODUCTION	50
2	MATERIAL AND METHODS	51
2.1	MATERIALS.....	51
2.2	DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING	52
2.2.1	Production Of Biodegradable Active Packaging	52
2.2.2	Characterization Of Biodegradable Active Packaging	53
2.2.2.1	Scanning electron microscopy (SEM) analysis.....	53
2.2.2.2	Water sorption isotherms.....	53
2.2.2.3	Mechanical properties.....	54
2.2.2.4	Water vapor permeability (WPV)	54
2.3	DEVELOPMENT OF INDICATOR RIPENESS LABELS	54
2.3.1	Production Of Ripeness Indicator Labels (RIL).....	54
2.3.2	Color Of Ripeness Indicator Labels (RIL)	55
2.4	APPLICATION OF THE RIL AND BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING DURING BANANA' S SHELF LIFE.....	56
2.4.1	Physical And Chemical Analysis Of Bananas	56
2.4.1.1	Color	56
2.4.1.2	Titrateable acidity (TA) and pH.....	56
2.4.1.3	Weight loss of banana during the storage	56

2.4.1.4	Total soluble solids (TSS).....	56
2.4.1.5	Firmness.....	57
2.5	STATISTICAL ANALYSIS.....	57
3	RESULTS AND DISCUSSION.....	57
3.1	CHARACTERISTICS OF THE BIODEGRADABLE ACTIVE FILMS.....	57
3.1.1	Water Sorption Isotherms.....	57
3.1.2	Mechanical Properties.....	58
3.1.3	Water Vapor Permeability (WPV).....	59
3.1.4	Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis.....	60
3.2	APPLICATION OF THE RIL AND BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING DURING BANANA'S SHELF LIFE.....	62
3.2.1	Color.....	62
3.2.2	Titratable Acidity (TA).....	63
3.2.3	Weight Loss Of Bananas During The Storage.....	63
3.2.4	Total Soluble Solids (TSS).....	64
3.2.5	Firmness.....	65
3.2.6	Color of ripeness indicator labels (RIL).....	67
4	CONCLUSIONS.....	68
5	ACKNOWLEDGEMENTS.....	68
	REFERENCES.....	69
	CAPÍTULO 4 – DEVELOPMENTS OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BROCCOLI FLORETS.....	73
	ABSTRACT.....	73
1	INTRODUCTION.....	73
2	MATERIAL AND METHODS.....	74
2.1	MATERIALS.....	74

2.2	DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING	74
2.2.1	Production Of Biodegradable Active Packaging	74
2.2.2	Characterization Of Biodegradable Active Packaging	75
2.2.2.1	Water sorption isotherms.....	75
2.2.2.2	Mechanical properties.....	76
2.2.2.3	Water vapor permeability (WPV)	76
2.3	DEVELOPMENT OF SENESCENCE INDICATOR LABELS.....	76
2.3.1	Production Of Senescence Indicator Labels (SIL)	76
2.3.2	Color Of Senescence Indicator Labels (SIL).....	77
2.4	USE OF SIL AND BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING FOR BROCCOLI.....	77
2.4.1	Physical And Chemical Analysis Of Broccolis	78
2.4.1.1	Color	78
2.4.1.2	Vitamin C content	78
2.4.1.3	Weight loss of broccoli during the storage	78
2.4.1.4	Firmness.....	78
2.5	STATISTICAL ANALYSIS.....	78
3	RESULTS AND DISCUSSION	78
3.1	CHARACTERISTICS OF THE BIODEGRADABLE ACTIVE FILMS	78
3.1.1	Water Sorption Isotherms	79
3.1.2	Mechanical Properties	80
3.1.3	Water Vapor Permeability (WPV)	80
3.2	PACKAGED BROCCOLI FLORETS	80
3.2.1	Color	80
3.2.2	Vitamin C Content.....	83
3.2.3	Weight Loss Of Broccoli Florets during the storage.....	84
3.2.4	Broccoli Florets Firmness	85
3.2.5	Color Of Senescence Indicator Labels (SIL).....	86
4	CONCLUSIONS	87
5	ACKNOWLEDGEMENTS	87
	REFERENCES.....	87

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES GERAIS	90
ANEXOS	91
ANEXO A – Laudo técnico zeólita Watercel ZF	91

1. INTRODUÇÃO

Plásticos a base de petróleo são usados como embalagens para alimentos, e eles tem algumas desvantagens como diminuição dos recursos de petróleo e gás, impacto ambiental por sua não biodegradabilidade e aquecimento global. Sabe-se que embalagens plásticas normalmente demoram muitos anos para degradar-se dependendo do polímero e das condições do ambiente. Estas preocupações ecológicas e de segurança têm motivado pesquisadores e indústrias a substituir polímeros à base de petróleo por polímeros biodegradáveis.

Polímeros derivados de fontes renováveis foram emergindo como substitutos promissores dos plásticos convencionais. Há materiais compostos de poliésteres biodegradáveis de fontes renováveis ou fósseis, como o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT), cujo polímero ou a mistura com amido vem sendo utilizados como uma alternativa para substituir os plásticos convencionais flexíveis que são usados na agricultura como sacolas de muda de plantas (BILCK; OLIVATO; YAMASHITA, 2014), filmes para cobertura do solo (*mulching films*) e plásticos para estufas. A biodegradabilidade destes materiais é decorrente da degradação (térmica, oxidativa, biológica ou mecânica) após exposição no ambiente (MONHANTY et al., 2005).

As embalagens ativas para alimentos se caracterizam por alterarem as condições do ambiente ao redor do alimento para prolongar a sua vida útil, mantendo as propriedades sensoriais, nutricionais e de segurança do produto. A utilização de embalagens ativas para frutas e hortaliças *in natura* é interessante, pois estes produtos continuam respirando após a sua colheita e a modificação da atmosfera devido à embalagem pode diminuir a atividade metabólica, aumentando a vida útil das mesmas e reduzindo as perdas pós-colheita.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos que, devido à sua porosidade e capacidade de adsorver ou recusar seletivamente moléculas específicas, têm sido utilizadas em embalagens ativas como absorvedor de etileno para aumentar a vida útil de frutas e hortaliças *in natura* (MELO et al., 2002; SARANTOPÓULOS; MORAES, 2009), e como absorvedor de oxigênio (FRYDICH et al., 2007).

As embalagens denominadas “inteligentes” detectam e/ou registram alterações no alimento ou no ambiente do produto (RESTUCCIA et al. 2010). Os biossensores são indicadores ou dispositivos capazes de detectar e registrar reações

biológicas ocorrendo na embalagem com grande precisão (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005), e tem aplicação em carnes, frutas e hortaliças (REALINI; MARCOS, 2014).

Nas frutas e hortaliças, a presença e ausência do pico climatérico da respiração durante o amadurecimento é um parâmetro importante para classificá-las. As frutas e hortaliças climatéricas caracterizam-se por ter uma baixa produção de etileno na fase pré-climatérica seguida de uma fase climatérica onde a produção de etileno aumenta subitamente durante o amadurecimento (SALTVIET, 1999). Um exemplo de frutas climatéricas são as bananas (*Musa spp.*), nas quais o etileno tem um papel importante durante o amadurecimento estimulando desenvolvimento de cor, textura, aroma e sabor (PALOMER et al., 2005; LAROTONDA et al., 2008). Na maioria das frutas climatéricas, o início do pico climatérico está associado com alteração de cor.

Os brócolis (*Brassica oleracea* L., grupo das Italicas) são hortaliças ricas em vitaminas, antioxidantes, compostos anticancerígenos e altamente sensíveis ao etileno (BRECHT et al., 2008). Geralmente as flores verdes dos brócolis são preferidas pelos consumidores, porém a mudança de cor ou deterioração de qualidade desta hortaliça é rápida, às vezes menos de 7 dias dependendo das condições de armazenagem (NATH et al., 2011).

O objetivo deste estudo foi desenvolver embalagens biodegradáveis, ativas e inteligentes para bananas e brócolis frescos, visando aumentar a vida útil e reduzir as perdas pós-colheita das mesmas e indicando o estágio de maturação da fruta ou hortaliça.

A dissertação está dividida da seguinte maneira:

Capítulo 1 – Revisão Bibliográfica

Apresenta uma revisão bibliográfica sobre materiais biodegradáveis; mistura de amido com PBAT; processamento de extrusão; embalagens inteligentes e ativas; banana e brócolis.

Capítulo 2 – Testes preliminares para produção de embalagens e fitas indicadoras inteligentes.

Apresenta os testes preliminares realizados com o objetivo de produzir os indicadores inteligentes.

Capítulo 3 – Development of active, intelligent and biodegradable packaging for fresh banana

Este capítulo foi escrito na forma de artigo científico e aborda a utilização da embalagem ativa biodegradável para bananas *in natura*.

Capítulo 4 – Development of active, intelligent and biodegradable packaging for fresh broccolis

Este capítulo foi escrito na forma de artigo científico e aborda a utilização da embalagem ativa biodegradável para brócolis *in natura*.

Capítulo 5 – Conclusões gerais

Este capítulo apresenta as considerações gerais sobre o experimento, tanto no desenvolvimento de filmes como na aplicação em bananas e brócolis.

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1 AMIDO TERMOPLÁSTICO

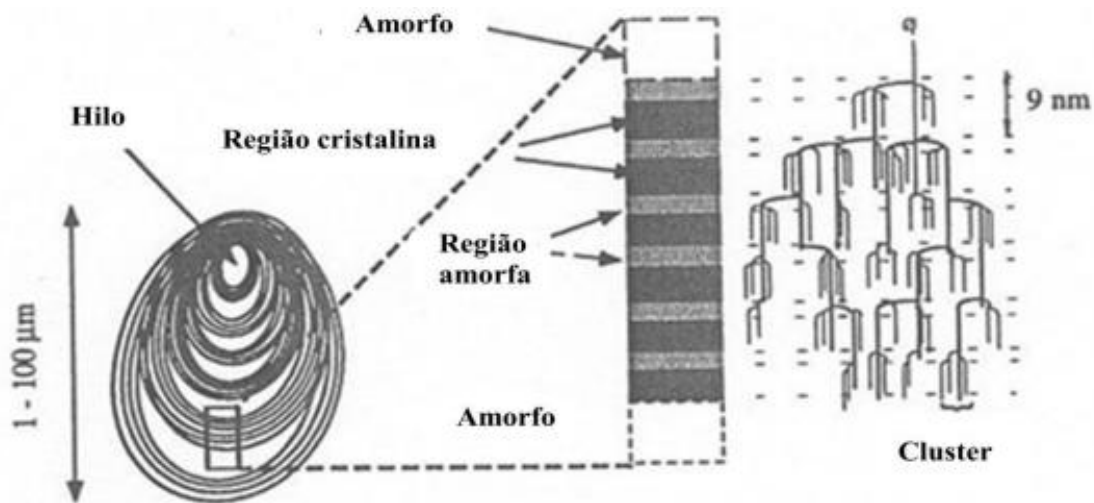
O amido é um tipo de carboidrato de reserva dos vegetais e está na forma de grânulos. Os grânulos de amido são formados por dois polímeros, amilose e amilopectina e eles apresentam funcionalidades distintas.

A estrutura da amilose é formada por unidades de D-glicose, ligadas entre si por ligações α 1-4, e possui massa molecular de aproximadamente 105 a 106 g/mol, é predominantemente linear, mas pode apresentar um pequeno número de ramificações. A sequência de ligações tipo α faz com que este polímero assumam formato de uma hélice oca, onde o interior apresenta forte caráter hidrofóbico e a parte externa expõe numerosos grupos hidroxilas (HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998).

A amilopectina é um polímero onde as unidades de D-glicose também são ligadas por ligações α 1-4, mas apresenta ramificações laterais ligadas à cadeia principal por ligações α 1-6, e possui massa molecular em torno de 106 a 109 Da. A parte linear desta molécula também forma uma estrutura helicoidal, estabilizada por ligação de hidrogênio entre grupos hidroxila, e as ramificações ficam expostas na parte externa, formando uma estrutura arborescente (HILL; LEDWARD; MITCHELL, 1998).

Durante a formação do amido, amilose e amilopectina são depositadas em camadas no interior do grânulo. Quando as porções lineares dessas moléculas coincidem e estarem paralelas, elas se associam por ligações de hidrogênio, resultando em regiões cristalinas ou micelares, radialmente orientadas dentro do grânulo. As áreas entre as micelas, onde pouca ou nenhuma associação é possível, são conhecidas como regiões amorfas do grânulo e são mais acessíveis à água. A disposição destas regiões cristalinas e amorfas é que fornecem os padrões de cristalinidade do amido (Figura 1) (MACHADO; ARAÚJO; PEREIRA 2010).

Figura 1 – Estrutura do grânulo de amido.



Fonte: JENKINS; DONALD (1995).

Para obter o amido termoplástico são necessárias temperaturas altas e um plastificante. O amido termoplástico pode ser obtido por várias técnicas e as mais utilizadas são: *casting*, extrusão, moldagem por injeção e calandragem. O papel dos plastificantes é de desestruturar o amido granular a partir do rompimento das ligações de hidrogênio, com o objetivo de reduzir as temperaturas de fusão e de transição vítrea (T_g) (PARRA et al., 2004; ALVES et al., 2007; OLIVATO, 2010). Dentre os plastificantes mais utilizados estão os polióis como o sorbitol e glicerol.

O glicerol é uma molécula hidrofílica pequena, com três grupos hidroxila, que interagem facilmente com as cadeias do amido (MALI et al. 2004). O uso de glicerol nos filmes pode levar a um aumento da afinidade pela água, conseqüentemente pode prejudicar as propriedades de barreira (MALI et al., 2004; MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008). Também é possível obter filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido termoplástico e poliésteres biodegradáveis (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010)

2 POLI (ADIPATO CO-TEREFTALATO DE BUTILENO) (PBAT)

O poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) é um co-poliéster alifático-aromático de natureza hidrofóbica e biodegradável, comercializado pela empresa BASF da Alemanha com o nome comercial Ecoflex®.

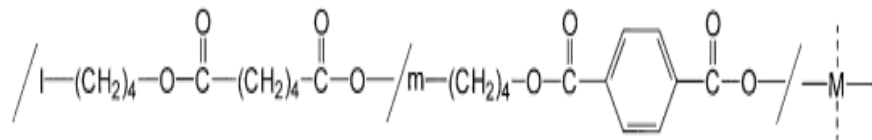
O PBAT é um polímero versátil, compostável, imprimível, soldável, adequado para contato com alimentos, que pode ser processado por extrusão-sopro em balão. É flexível e apresenta uma temperatura na faixa de 110-115 °C (BASF, 2014). Como o PBAT é um material biodegradável, pode ser decomposto em dióxido de carbono, água, metano, compostos inorgânicos ou biomassa, sendo a ação enzimática de microrganismo o mecanismo predominante de decomposição (BRITO et al., 2011).

Para produção de copolímeros alifático-aromáticos é utilizada a técnica de poli condensação padrão, onde três dióis são utilizados como precursores, além de dois ácidos dicarboxílicos alifáticos e o ácido tereftálico, utilizados como componente aromático (WITT et al., 2001).

O PBAT pode ser combinado com amido e outros polímeros biodegradáveis na formação de blendas poliméricas melhorando a processabilidade e as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (BILCK, 2010; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; OLIVATO, 2010).

A estrutura molecular do PBAT pode ser visualizada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura química do PBAT, “m” representa a cadeia alifática e “M” representa a cadeia aromática.



Fonte: WITT et al., 2001.

3 MATERIAIS BIODEGRADÁVEIS

No Brasil, da produção total de plásticos rígidos e flexíveis estima-se que entre 20% e 22% é reciclado, número comparável com a União Europeia, mas que ainda fica longe de países como a Alemanha, onde é utilizada a chamada reciclagem energética. O maior desafio para a reciclagem desses polímeros é a diversidade das resinas, o que pode criar um problema na hora do aproveitamento. (ABIEF, 2016).

Devido ao acúmulo de lixo plástico e aos danos que este tipo de lixo pode causar ao ambiente, a maioria de países desenvolvidos reconhece a necessidade de

reduzir a quantidade destes polímeros e através de pesquisas busca-se alternativas ecologicamente viáveis (FARIA; VERCELHEZE; MALI et al., 2012). Assim, foram surgindo polímeros derivados de fontes renováveis como substitutos dos plásticos convencionais.

Em meados da década de 1970, diversas pesquisas estudaram a mistura de amido em matrizes poliméricas sintéticas, p.ex. polietileno, na proporção de 5 a 20%, produzindo plásticos fragmentáveis, mas não biodegradáveis, e que poderiam gerar grave problema ambiental (GRIFFIN, 1977; GUILBERT; GONTARD; CUB, 1995). Outra alternativa na época foi substituir parcialmente os polímeros plásticos derivados do petróleo nas embalagens por polímeros de fontes renováveis.

A partir da década de 1990, aumentou o interesse no desenvolvimento de materiais termoplásticos compostos por amido e plastificantes, como glicerol ou sorbitol (MALI; GROSSMANN, 2003; MALI et al., 2002, 2004, 2005, 2006; ALVES et al., 2007; SHIMAZU; MALI; GROSSMANN, 2007). Mais recentemente muitas pesquisas estão voltadas para o estudo das misturas do amido a outros polímeros sintéticos biodegradáveis na produção de filmes, como o poli (adipato co-tereftalato de butileno) (PBAT) (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010; GARCIA et al., 2011); o álcool polivinílico (PVOH) (MALI et al., 2010; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012), ou ainda, a obtenção de compósitos de amido e fibras naturais (VERCELHEZE et al., 2012; 2013; MATUDA et al., 2013; MARENCO et al., 2013), também na aplicação de filmes biodegradáveis na agricultura, produção de morangos e goiabas (BILCK, 2010), ou ainda, na otimização das propriedades físicas e mecânicas de filmes (amido com PBAT) como sacolas biodegradáveis (OLIVATO et al. 2013). Todos os trabalhos citados apontam o glicerol como o melhor plastificante para produção do chamado amido termoplástico, e as proporções utilizadas variam de 20 a 30 kg de glicerol/100 kg amido.

3.1 BLENDA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO COM PBAT

O desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido e polímeros sintéticos biodegradáveis, é de grande interesse, principalmente na redução de custos e o melhoramento das propriedades do amido termoplástico (TPS) (ROSA et al., 2004; BILCK, 2010), e existem diversos estudos de blendas de amido com diferentes polímeros como poli (ácido lático) (PLA); poli (adipato co-tereftalato de

butileno) (PBAT); poli (succinato co-adipato de butileno) (PBSA); polihidroxicanoatos (PHA), como por exemplo, o polihidroxibutirato-cohidroxivalerato (PHB-HV); polihidroxibutirato (PHB); policaprolactona (PCL) e álcool polivinílico(PVA) (ROSA et al., 2001; SAKANAKA, 2007; COSTA, 2008).

É possível obter filmes com boa processabilidade a partir de blendas de amido e PBAT com a mesma tecnologia utilizada na produção de filmes de polietileno de baixa densidade (extrusão-sopro em balão) (SCAPIM, 2009; BILCK, 2010; OLIVATO, 2010). Os filmes de amido termoplástico e PBAT melhoram a estabilidade, propriedades mecânicas e principalmente diminuem a permeabilidade ao vapor de água comparado com filmes produzidos apenas com amido termoplástico (BRANDELERO; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010).

4. EMBALAGENS ATIVAS PARA FRUTAS E HORTALIÇAS

Devido à alta perecibilidade de alguns alimentos, como frutas e hortaliças *in natura* ou minimamente processadas, no decorrer dos anos foram surgindo as chamadas embalagens ativas. As embalagens ativas se caracterizam por alterarem as condições do ambiente ao redor do alimento para prolongar a sua vida útil, mantendo as propriedades sensoriais, nutricionais e de segurança do produto. As primeiras embalagens ativas para frutas e hortaliças comercializadas foram sachês para remoção de oxigênio e vapor de água (SCULLY; HORSHAM, 2007).

O etileno é um gás que induz a maturação em frutas e hortaliças e pode acelerar o processo de senescência diminuindo a vida útil destes produtos. (OZDEMIR; FLOROS, 2004; SCULLY; HORSHAM, 2007).

Há uma variedade de métodos utilizados pela indústria hortícola para diminuir o impacto do etileno durante o armazenamento, incluindo uso de baixas temperaturas e atmosferas controladas. O etileno pode ser removido através de uma reação de oxidação com permanganato de potássio formando água e dióxido de carbono ou adsorvido em carvão ativado contendo paládio como metal catalisador (SCULLY; HORSHMAN, 2007) sendo que tanto o permanganato quanto carvão podem estar na forma de sachês dentro da embalagem.

Nos últimos anos, várias embalagens plásticas ativas para remoção de etileno vêm sendo comercializadas, consistindo em polietileno impregnado com minerais finos dispersos, tais como argilas, zeólitas e carvão ativado (MELO et al.,

2002; SARANTOPÓULOS; MORAES, 2009; GURUDATT et al., 2010; COLOMA et al., 2014).

Também existem embalagens ativas que utilizam antimicrobianos, e enzimas imobilizadas em contato direto com o alimento embalado, que foram investigadas como uso potencial em frutas (MORAES et al., 2007; OZDEMIR; FLOROS, 2004). Os agentes antimicrobianos podem ser incorporados nas embalagens ativas de três formas: diretamente na matriz polimérica, na superfície dos alimentos ou estar contidos em etiquetas (APPENDINI; HOTCHKISS, 2002; COMA, 2008).

4.1 ZEÓLITAS

A denominação zeólitas, minerais aluminossilicatos microporosos, vem de um termo de origem grega (zein = ferver + lithos = pedra), introduzido em 1756 pelo mineralogista Alex Fredick Cronsted, para designar os materiais que tinham resposta peculiar quando aquecidos. As zeólitas apresentam uma estrutura tridimensional formada por tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ formando um arcabouço diversificado. Quando ocorre a substituição de Si^{4+} por Al^{3+} na estrutura da zeólita, gera deficiências de cargas positivas, balanceada pela incorporação de cátions monovalentes ou divalentes (QUEROL et al., 2002).

Os tetraedros de $(\text{SiO}_4)^{4-}$ e $(\text{AlO}_4)^{5-}$ estão ligadas através de um átomo de oxigênio para formar as diferentes zeólitas como: faujasita, zeólita A, sodalita, que são as formas mais comuns e encontradas naturalmente (GHASEMI et al., 2016). Uma ilustração esquemática da estrutura da zeólita é apresentada na Figura 3.

casos onde são exigidas estruturas mais uniformes, como nos processos de catálise de carbonetos na indústria de detergentes (PASSAGLIA; GALLI, 1991).

Na área de alimentos, muitas pesquisas estão voltadas à utilização das zeólitas como antimicrobianos ou adsorvedores de etileno. No caso de zeólitas como antimicrobianos, geralmente, íons de prata são integrados em matrizes inertes como as zeólitas (LLORENS et al., 2012). A clinoptilolita (zeólita natural) tem uso potencial como adsorvedor de etileno, e a sua capacidade de adsorver o etileno aumentam quando apresentam quantidade de íons de K^+ do que Na^+ e Ca^{+2} (ERDOĞAN; SAKIZCI; YÖRÜKOĞULLARI, 2008).

As zeólitas também podem ser adicionadas em matrizes poliméricas e ser usadas como adsorvedores de etileno e têm patentes usando materiais plásticos flexíveis como PEBD (GURUDATT et al., 2010). Coloma et al. 2014 compararam o efeito de absorção de etileno de duas zeólitas (montmorilonita Na^+ e NZ-Ch) numa embalagem feita de polietileno de baixa densidade e polietileno de baixa densidade linear, neste estudo se demonstrou que a zeólita NZ-Ch apresentou maior capacidade de adsorver etileno. As desvantagens desta tecnologia é que a maioria dos filmes testados é opaca e alguns deles não adsorvem o suficiente etileno. Porém, foram criados exemplos comercialmente disponíveis contendo este tipo de minerais e usados em frutas e hortaliças, por exemplo, Evert-Fresh (Evert-Fresh Co. EUA) e Peakfresh™ (Peakfresh Products, Austrália) (López-Rubio, 2004), que ainda estão presentes no mercado.

5. EMBALAGENS INTELIGENTES PARA FRUTA E HORTALIÇAS

A embalagem inteligente caracteriza-se por gravar, detectar, registrar, rastrear, comunicar e/ou indicar as condições do produto com a finalidade de fornecer informação para o consumidor, ou facilitar tomadas de decisões para estender a vida útil, melhorar a qualidade ou alertar possíveis problemas (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005).

Uma subclasse das embalagens inteligentes é a indicadora de deterioração também conhecida como biossensores; esse tipo de embalagem por meio de produtos ou subprodutos produzidos do alimento ou de microrganismos monitora o estado do alimento. Geralmente estes indicadores fornecem informações através de mudanças colorimétricas. Um indicador ideal para a embalagem não deve ter sensores de alto

custo (MILLS, 2005); e podem ser incorporados no interior ou exterior da embalagem (BRODY et al., 2008).

Indicadores de pH com base na cor utilizam metabolitos secundários de microrganismos ou compostos voláteis de frutas e hortaliças, pois os aromas induzem uma mudança de pH (KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006).

Os indicadores de pH com base na cor podem ser usados para compostos voláteis ácidos/básicos (SMOLANDER, 2003). Têm sido propostos indicadores de pH com base na cor usando soluções de quitosana e antocianinas (MACIEL; YOSHIDA; FRANCO, 2012) e filmes feitos de quitosana contendo antocianinas (YOSHIDA; MACIEL; MENDONCA; FRANCO, 2014) para detecção de frescor de diversos tipos de alimentos (frutas, hortaliças, produtos cárneos e lácteos, etc.).

Na deterioração de um alimento por microrganismos, em muitos casos, é produzido CO₂. Por esse motivo foram propostos diferentes tipos de indicadores colorimétricos que interagem com o CO₂ resultando em mudanças colorimétricas visuais, visando assim, o monitoramento da deterioração de produtos tais como vegetais fermentados ("kimchi") (HONG; PARK, 2000), em sobremesa tailandesa ("gota dourada") (NOPWINYUWONG; TREVANICH; SUPPAKUL, 2010). O tipo de indicador exposto anteriormente poderia ser utilizado para detectar CO₂ liberados por frutas e hortaliças *in natura* durante o processo de respiração.

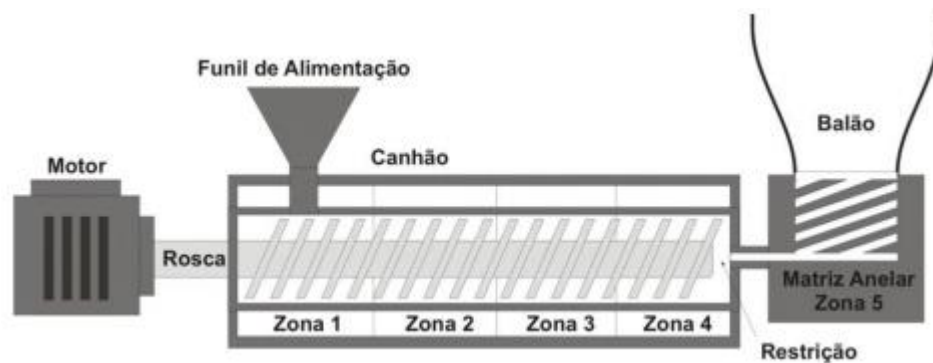
Frutas e hortaliças *in natura* ou minimamente processadas são matrizes complexas devido à respiração, produção de etileno e compostos voláteis. Frutas em geral apresentam uma mistura de compostos voláteis que poderiam ser indicadores de amadurecimento. Para esta finalidade foram desenvolvidos indicadores para detecção de compostos voláteis da maçã durante o armazenamento à base de uma solução aquosa de molibdato de amônio, sulfato de paládio e peróxido de hidrogênio, impregnada em um filtro de fibra como material de substrato (LANG; HÜBERT, 2012), ou indicadores à base de azul de bromotimol e vermelho de metila em solução álcool/água misturados em matrizes de amido termoplástico feito por *casting* para detectar compostos de enxofre utilizado na fruta tailandesa durião (*Durio zibethinus*) (NIPONSAK et al., 2016).

6. EXTRUSÃO TERMOPLÁSTICA

A extrusão termoplástica é uma operação termomecânica de ampla aplicação na produção de materiais plásticos (ALAVI; CHEN; RIZVI, 2002; WANG; PADUA, 2003).

O equipamento utilizado normalmente é dividido nas seguintes partes: canhão ou barril (zona de alimentação, zona de compressão, zona de controle de vazão), cabeçote, parafuso ou rosca e motor (Figura 3).

Figura 4 – Esquema representativo de uma extrusora monorrosca (sopro em balão).



Fonte: SANTOS (2010).

De acordo com Manrich (2005), a rosca é a peça mais importante de uma extrusora, devido às diferentes condições de pressão e cisalhamento que exerce a rosca, e tais condições permitem a plastificação de materiais.

A rosca tem diferentes dimensões para cada um dos seus parâmetros: diâmetro (D_s), comprimento (L), profundidade do canal (h), ângulo da rosca, passo (L_s), espessura do filete (e) e largura do canal podem ser alterados de acordo com o material a ser processado. Alterações nestes parâmetros podem causar variações no tempo de residência do material no canal, na taxa de cisalhamento e no atrito, conseqüentemente, na estrutura do produto final (DING et al., 2005).

Os filmes podem ser produzidos de duas formas, utilizando-se processo de extrusão sopro em balão ou de matriz plana, e a espessura do filme não deve ser maior do que 0,25 mm (SARANTÓPOULOS, 2002).

Na extrusão-sopro o filme é processado em forma tubular, o polímero é fundido contra a matriz anelar, e o jato de ar na vertical promove o estiramento das

paredes do balão, promovendo orientação transversal ao processamento. A orientação longitudinal do filme é promovida pelos rolos puxadores da extrusora, obtendo-se um filme biaxial de comportamento anisotrópico. Dessa forma, as propriedades de tensão no sentido do processamento (longitudinal) do balão podem diferir das do sentido de expansão (transversal) do balão (SAKANAKA, 2007).

As diferenças das condições de fabricação dos filmes podem ocasionar variações na sua morfologia, além dessas condições existem outros fatores tais como: taxa de resfriamento; esforço de cisalhamento que podem afetar a cristalinidade dos polímeros e, conseqüentemente, as propriedades mecânicas; óticas; de barreira e solubilidade dos filmes (MANRICH, 2005).

A fragmentação do amido durante a extrusão depende das condições de operação da extrusora como: velocidade do parafuso; temperatura nas diferentes zonas do equipamento; umidade assim como o tipo de amido usado (VILLART et al., 1995). Em baixas umidades podem coexistir dentro da extrusora pequenas quantidades de amido gelatinizado, grânulos fundidos e fragmentos das ramificações de amilopectina, ocasionando decréscimo na massa molecular.

Existem vários estudos de extrusão com mistura de amido e PBAT, os quais apresentaram boa processabilidade e melhoramento nas propriedades mecânicas (ROSA et al., 2004; SCAPIM, 2009; BILCK, 2010).

7. FRUTAS E HORTALIÇAS

Frutas e hortaliças frescas são as principais fontes de vitaminas e minerais essenciais para os seres humanos. No entanto, são altamente perecíveis e exigem atividades coordenadas por produtores, operadores de armazenamento, processadores e vendedores para manter a qualidade e diminuir a perda de alimentos e resíduos (MAHAJAN et al., 2014). Estima-se que um terço dos alimentos produzidos no mundo, aproximadamente 1,3 bilhões de toneladas são perdidos ou desperdiçados. Essas perdas somam cerca de US\$680 bilhões em países industrializados e US\$310 bilhões em países em desenvolvimento (FAO, 2017).

Frutas e hortaliças apresentam matrizes complexas, e diferentes estádios durante sua vida útil. Destes estádios, o amadurecimento é muito estudado, pois este desencadeia uma série de reações bioquímicas que tornam frutas e hortaliças atrativas e comestíveis ou pode levá-las à senescência (PAUL; PANDEY, 2014). As frutas e hortaliças, em geral, mostram dois padrões de respiração (produção de CO₂)

distintivos durante o amadurecimento e, nesta base, as frutas são divididas em grupos climatéricos e não climatéricos (LELIÈVRE et al., 1997; YAMANE et al., 2007; BRECHT et al., 2008).

Frutas climatéricas (maçã, banana, pera, kiwi, etc.) apresentam um aumento exponencial na taxa de respiração (pico climatérico) durante o amadurecimento (PAUL; PANDEY, 2014). Esse aumento da respiração é simultâneo ou é seguido de um aumento da taxa de produção de etileno (LELIÈVRE et al., 1997). Neste tipo de fruta, o processo de amadurecimento pode ser desencadeado e acelerado pelo tratamento em câmaras de maturação (etileno exógeno) (SALTVIET, 1999).

Em frutas e hortaliças, tanto a aplicação de etileno exógeno como o produzido pelas próprias plantas (etileno endógeno) foram amplamente estudadas devido ao efeito sobre a fisiologia de frutas e hortaliças frescas. O etileno produzido por frutas e hortaliças em forma de gás, é produzido a partir da metionina e tem como produto intermediário o ácido 1-aminociclopropano-1-carboxílico, para produção de etileno é importante a presença das enzimas ACC sintase e ACC oxidase e requer níveis adequados de O₂ (>10%), e baixos níveis de CO₂ (<1%) (SALTVIET, 1999).

Os efeitos do etileno nas frutas e hortaliças podem ser variados como: amarelecimento em vegetais verdes (perda de clorofila), amolecimento de tecidos (promove a maturação), escurecimento e gosto amargo dos tecidos (estimula metabolismo dos fenil-propanóides), e diminuição de vitamina C e vitamina A (PAUL; PANDEY, 2014). Por isso, existem pesquisas visando a redução de produção de etileno através de embalagens ativas contendo 1-metilciclopropeno, permanganato de potássio, carvão ativado, zeólitas, dentre outros produtos.

7.1 BANANA

A banana (*Musa* spp) é uma fruta tropical comercialmente significativa sendo que praticamente toda a banana produzida no Brasil é em sistema convencional, sendo a produtividade média de 19 toneladas/ha/ano (RIBERO et al., 2012). A banana é uma fonte de carboidratos com valor de 67 calorias aproximadamente por 100 gramas de fruta (EMAGA et al., 2008). A banana é uma das frutas mais susceptíveis às pragas, e o melhoramento genético é uns dos métodos mais usados para minimizar o uso de agrotóxicos com o desenvolvimento de materiais resistentes, não ocasionando prejuízo aos trabalhadores e consumidores (SILVA et al., 2004).

A banana é um fruto climatérico que, no fim do período da maturação apresenta um marcante aumento na taxa respiratória, provocado pelo aumento da produção de etileno. A maioria dos cachos de banana é colhida enquanto os frutos estão verdes, e posteriormente é feito o amadurecimento artificial em câmaras contendo etileno até os frutos atingirem o grau de maturação comercial (RAM et al., 1979). Durante o amadurecimento da banana, ocorre a quebra do amido em açúcares simples, que está associado à maciez e ao sabor doce da fruta (PALIYATH; MURR, 2006). A banana é considerada um fruto altamente perecível devido a sua alta taxa de respiração. O etileno é um composto volátil que participa diretamente nas mudanças bioquímicas e fisiológicas das frutas e hortaliças e está relacionada ao amadurecimento. As alterações podem ser desde mudanças de cor, textura, sabor, composição de açúcares e na produção de compostos voláteis (PEREIRA et al., 2008).

Embora o processo de amadurecimento da banana seja bem conhecido, existem estudos centrado-se no monitoramento da maturação da banana, com intuito de desenvolver novos equipamentos ou métodos capazes de prolongar a vida útil, como, por exemplo atmosfera modificada e embalagens ativas para controle de etileno em banana. Souza Prill et al. (2012) mostraram que a combinação da embalagem de polietileno de baixa densidade (PEBD) com o sachê de permanganato de potássio ($KMnO_4$) retardou o processo de maturação dos frutos de banana 'Prata-Anã', quando armazenada a 12°C. Além disso, existem outros estudos com embalagens ativas visando retardar o amadurecimento em bananas como o uso de 1-metilciclopropeno em embalagens de PEBD (YUEMING et al., 1999), e absorvedores de etileno em filmes ou em sachês, contendo carvão ativado ou zeólitas (VERMEIREN et al., 2003; ZAGORY, 1995).

7.2 BRÓCOLIS

Os brócolis (*Brassica oleracea* L., grupo das Itálicas) são amplamente consumidos e utilizados na indústria em todo o mundo. Além de ter proteínas, carboidratos, vitaminas e aminoácidos, são ricos em compostos fenólicos e antioxidantes que participam no mecanismo de proteção na saúde humana (NESTLE, 1998). Um desses compostos, é a glucorafanina, precursora do isotiocianato sulforafano que demonstrou a capacidade de reduzir o desenvolvimento de tumores mamários (ZHANG et al., 1992).

Flores de brócolis verdes são preferidas pelos consumidores. Esta hortaliça apresenta uma alta taxa de respiração, aproximadamente dez vezes maior do que tomates na mesma temperatura (BRECHT et al., 2008), porém uma baixa produção de etileno. Baixas temperaturas de armazenamento (4 – 15 °C) de armazenamento diminuem tanto a taxa de respiração quanto a degradação de clorofila em brócolis (NATH et al., 2011).

Além disso, o processamento mínimo como corte, pode ocasionar um aumento na taxa de respiração, que por sua vez, desencadeia mudanças nutricionais e perdas de qualidade (VENNERIA et al., 2012). Injúrias mecânicas de tecidos vegetais induzem vias metabólicas que produzem metabolitos. As injúrias, juntamente com a produção de etileno, aumentam a atividade de fenilalanina amônia liase, uma enzima chave para biossíntese de fenóis. Os fenóis têm uma ação protetora contra ataque de patógenos, além disso, os compostos fenólicos são substratos para transformação de polifenol oxidase, de modo que pode levar ao escurecimento nos tecidos (REYES; VILLARREAL; CISNEROS-ZEVALLOS, 2007).

O armazenamento, transporte e processamento influenciam significativamente os níveis de ácido ascórbico, glucosinolatos e flavonoides em brócolis (LEJA et al., 2001). Além disso, os brócolis sofrem amarelecimento das flores, incidência de doenças e desenvolvimento de sabor desagradável, por isso, é considerada uma hortaliça muito perecível (SALTVIET, 1999). Por este motivo, pesquisas em brócolis tem o intuito de prolongar vida útil através de temperaturas baixas ou o uso de atmosferas modificadas como embalagens ativas (1-metilciclopropeno) (YAMASHITA et al., 2006; NATH et al., 2011).

REFERÊNCIAS

ABIEF. Associação Brasileira da Indústria de Embalagens Plásticas Flexíveis. Disponível em: <<http://www.abief.com.br/noticias.php>>. Acesso em: 5 mai. 2017.

ALAVI, S.H.; CHEN, K.; RIZVI, S.S.H. Rheological characteristics of intermediate moisture blends of pregelatinized and raw wheat starch. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v.50, n.23, p.6740-6745, 2002.

ALVES, V.D.; MALI, S.; BELÉIA, A.; GROSSMANN, M.V.E. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**, v.78, p.941-946, 2007.

ATWELL, W.; HYLDON, R. G.; GODFREY, P. D. Germinated quinoa flour to reduce the viscosity of starchy foods. **Cereal Chemistry**, v. 65, n.6, p. 508-509, 1988.

BASF. 2014. Product-Finder Ecoflex®. Disponível em: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/microsites/product-finder/index?pfs=d41d8cd98f0b24e980998ecf8427e&query=ecoflex&pfs_click=>>. Acesso em: 8 mai. 2017.

BILCK, A.P. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis para cobertura de solo, ensacamento de frutos e sacos para mudas**. 2010. 128p. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

BILCK, A.P.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471 – 476, 2010.

BRANDELERO, R.P.H.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Effect of the method of production of the blend on mechanical and structures proprieties of biodegradable starch films produced by blown extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, p. 1384 - 1350, 2011.

BRANDELERO, R.P.H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p.1102-1109, 2010.

BRECHT, J. K.; RITENOUR, M. A.; HAARD, N. F.; CHISM, G. W. Postharvest Physiology of Edible Plant Tissues. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2008. p. 975-1049.

BRITO, G. F.; AGRAWAL, E. M.; ARAÚJO, E. M.; MÉLO, T. J. A. Biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6, n. 2, p. 127-139, 2011.

BRODY, A.L.; BUGUSU, B.; HAN, J. H.; SAND, C.K.; MCHUGH, T.H. Innovative food packaging solutions. **Journal of Food Science**, v. 73, n.8, p. 107-116,

COLOMA, A.; RODRÍGUEZ, F.J.; BRUNA, J.E.; GUARDA, A.; GALOTTO, M.J. Development of an active film with natural zeolite as ethylene scavenger. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v.52, n.2, p.2409-2414. 2014.

COSTA, D. L. M. G. **Produção por extrusão de filmes de alto teor de amido termoplástico de com poli (butileno adipato co-tereftalato) (PBAT)**. Londrina, 2008. Dissertação de mestrado (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

DING, Q. B; AINSWORTH, P.; TUCKER, G.; MARSON, H. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. **Journal. Food Engineering**, v.66, 283-289, 2005.

EMAGA, T. H.; ANDRIANAIVO, R. H.; WATHELET, B.; TCHANGO, J. T.; PAQUOT, M. Effects of the stage of maturation and varieties on the chemical composition of banana and plantain peels. **Food chemistry**, v. 103, n. 2, p. 590-600, 2007.

ERDOĞAN, B.; SAKIZCI, M.; YÖRÜKOĞULLARI, E. Characterization and ethylene adsorption of natural and modified clinoptilolites. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 8, p. 2450-2457, 2008.

FARIA, F.O.; VERCELHEZE, A.E.S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v.35, n.3, p.487-492, 2012.

FAO. SAVE FOOD: Global Initiative on Food Loss and Waste Reduction. Disponível em: <<http://www.fao.org/save-food/resources/keyfindings/en/>>. Acesso em: 23 mai. 2017.

FRYDRYCH, E.; FOLTYNOWICZ, Z.; KOWALAK, S.; JANISZEWSKA, E. et al. Oxygen scavengers for packing system based on zeolite adsorbed organic compounds. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 170, p. 1597-1604, 2007.

GARCIA, P.S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; MALI, S.; DALL'ANTONIA, L.H.; BARRETO, W. Citric acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, p. 1507 - 1510, 2011.

GHASEMI, Z.; SOURINEJAD, I.; KAZEMIAN, H.; ROHANI, S. Application of zeolites in aquaculture industry: a review. **Reviews in Aquaculture**, 2016.

GRIFFIN, G. J. L. **Biodegradable synthetic resin sheet material containing starch and a fatty material**. U.S. Patent n. 4,016,117, 5 abr. 1977.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUB, B. Technology and applications of edible protective films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, n. 6, p. 339-346, 1995.

GURUDATT, K.; TARUN, J.; PAL, A. A.; KUMAR, R. K. **Ethylene adsorbent packaging or barrier material and method of making the same**. U.S. Patent Application n. 13/202,156, 17 fev. 2010.

HILL, S. E. LEDWARD, D. A. MITCHELL, J. R. **Functional properties of food macromolecules**. 2. ed. Nova Iorque: Springer Science & Business, 1998. 348 p.

JENKINS, P.J.; DONALD, A.M. The influence of amylase on starch granule structure. **International Journal of Biological Macromolecules**, v.17, p.315-321, 1995.

KERRY, J.P.; O'GRADY, M.N.; HOGAN, S.A. Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**. v.74, p.113-130, 2006.

LANG, C.; HÜBERT, T. A colour ripeness indicator for apple. **Food and Bioprocess Technology**, v.5, p.3244-3249, 2012.

LAROTONDA, F. D. S.; GENENA, A. K.; DANTELA, D.; SOARES, H. M.; LAURINDO, J. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; FERREIRA, S. R.S. Study of banana (Musa aaa

Cavendish cv Nanica) trigger ripening for small scale process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 5, p. 1033-1047, 2008.

LAURIDANT, N.; DAOU, T.J.; ARNOLD, G.; PATARIN, J.; FAYE, D. MFI/*BEA hybrid coating on aluminum alloys. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.166, p.79--85, 2013.

LEJA, M.; MARECZEK, A.; STARZYNSKA, A.; ROZEK, S. Antioxidant ability of broccoli flower buds during short-term storage. **Food Chemistry**, v. 72, n. 2, p. 219-222, 2001.

LELIÈVRE, J. M.; LATCHE, A.; JONES, B.; BOUZAYEN, M.; PEACH, J. C. Ethylene and fruit ripening. **Physiologia plantarum**, v. 101, n. 4, p. 727-739, 1997.

LLORENS, A.; LLORET, E.; PICOUET, P. A.; TRBOJEVICH, R.; FERNANDEZ, A. Metallic-based micro and nanocomposites in food contact materials and active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 24, n. 1, p. 19-29, 2012.

LOPEZ-RUBIO, Amparo et al. Overview of active polymer-based packaging technologies for food applications. **Food Reviews International**, v. 20, n. 4, p. 357-387, 2004.

MACIEL, V.B.V.; YOSHIDA, C.M.P.; FRANCO, T.T. Development of prototype of a colorimetric temperature indicador for monitoring food quality. **Journal of Food Engineering**, v. 111, p. 21-27, 2012.

MACHADO, A.V.; ARAÚJO, F.M.M.C.; PEREIRA, J. Efeito do escaldamento nas propriedades microscópicas e de cristalinidade do polvilho azedo. **Revista Verde**, v.5, n.2, p.169-174, abr.-jun., 2010.

MAHAJAN, P. V.; CALEB, O. J.; SINGH, Z.; WATKINS, C. B.; GEYER, M. et al. Postharvest treatments of fresh produce. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 372, n. 2017, p. 20130309, 2014.

MALI, S., GROSSMANN, M.V.E., GARCÍA, M.A., MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Microstructural characterization of yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 50, p.379-386, 2002.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.M.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.129-135, 2004.

MALI, S.; SAKANAKA, L.S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p.283-289, 2005.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCIA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARTIZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, p. 453 - 460, 2006.

MALI, S.; DEBIAGI, F.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Starch, sugarcane bagasse fibre, and polyvinyl alcohol effects on extruded foam properties: A mixture design approach. **Industrial Crops and Products**, v. 32, p.353-359, 2010.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v.31, n.1, p.137-156, jan.-mar., 2010.

MANRICH, S. **Processamento de termoplásticos: rosca única, extrusão e matrizes, injeção e moldes**. São Paulo: Artliber Editora, 2005.

MARENCO, V.A.; VERCELHEZE, A.E.S.; MALI, S. Compósitos biodegradáveis de amido de mandioca e resíduos da agroindústria. **Química Nova**, v.36, n.5, p. 680-685, 2013.

MATSUDA, D.K.M.; VERCELHEZE, A.N.S.; CARVALHO, G.M.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Baked foams of cassava starch and organically modified nanoclays. **Industrial Crops and Products**, v. 44, p. 705 - 711, 2013.

MATZINOS, P. TSERKI, V. KONTOYIANNIS, A. PANAYIOTOU, C. Processing and

characterization of starch/polycaprolactone products. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, p.17-24, 2002.

MEDLICOTT, A. P.; SEMPLE, A. J.; THOMPSON, A. J.; BLACKBOURNE, H. R.; THOMPSON, A. K. Measurement of colour changes in ripening bananas and mangoes by instrumental, chemical and visual assessments. **Tropical Agriculture (Trinidad)**, v. 69, n.2, 161-166, 1990.

MELO, M.R.; CASTRO, J.V.; CARVALHO, C.R.L.; POMMER, C.V. Conservação refrigerada de cherimóia embalada em filme plástico com zeólita. **Bragantia**, v. 61, p. 71 - 76, 2002.

MILLS, A. Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food. **Chemical Society Reviews**, v. 34, p. 1003-1011, 2005.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: MONHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 1-100.

MORAES, A.R.F.; GOUVEIA, L.E.R.; SOARES, N.F.F.; SANTOS, M.M.S.; GONÇALVES, M.P.J.C. Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano na conservação de manteiga. **Ciênc. Technol. Aliment.**, Campinas, v.27, p.33-36, 2007.

MÜLLER, C.; YAMASHITA, F.; LAURINDO, J. B. Evaluation of effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. **Carbohydrate Polymers**, v. 72, p. 82-87, 2008.

NATH, A.; BAGCHI, B.; MISRA, L. K.; DEKA, B. C. Changes in post-harvest phytochemical qualities of broccoli florets during ambient and refrigerated storage. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1510-1514, 2011.

NESTLE, Marion. Broccoli sprouts in cancer prevention. **Nutrition reviews**, v. 56, n. 4, p. 127-130, 1998.

NIPONSAK, A.; LAOHAKUNJIT, N.; KERDCHOECHUEN, O.; WONGSAWADEE, P. Development of smart colourimetric starch-based indicator for liberated volatiles during durian ripeness. **Food Research International**, v. 89, p. 365-372, 2016

NOPWINYUWONG, A.; TREVANICH, S.; SUPPAKUL, P. Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage. **Talanta**, v. 81, p. 1126-1132, 2010.

OLIVATO, J. B. **Compatibilizantes na extrusão reativa de blendas amido/poli (butileno adipato co-tereftalato) para produção de filmes biodegradáveis**. 2010. 96f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual de Londrina, 2010.

OLIVATO, J.L.; GROSSMANN, M.V.E.; BILCK, A.P.; YAMASHITA, F.; OLIVEIRA, L.M. Starch/polyester films: simultaneous optimisation of the properties for the production of biodegradable plastic bags. **Polímeros**, v.23, n.1, p. 1-5, 2013.

OZDEMIR, M.; FLOROS, J.D. Active food packaging technologies. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v.44, p.185-193, 2004.

PALIYATH, G; MURR, D.P. Biochemistry of fruit processing. In: HUI, Y.H. (ed.). **Food Biochemistry and Food Processing**. Iowa: Blackwell Publishing, p. 487-514, 2006.

PALOMER, X.; ROIG-VILLANOVA, I.; GRIMA-CALVO, D.; VENDRELL, M. Effects of nitrous oxide (N₂O) treatment on the postharvest ripening of banana fruit. **Postharvest biology and technology**, v. 36, n. 2, p. 167-175, 2005.

PARRA, D. F.; TADINI, C. C.; PONCE, P.; LUGÃO, A. B. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 475-481, 2004.

PASSAGLIA E.; GALLI, E. Natural zeolites: mineralogy and applications. **European Journal of Mineralogy**, v.3, p. 637-640, 1991.

PAUL, V.; PANDEY, R. Role of internal atmosphere on fruit ripening and storability—a review. **Journal of Food Science and Technology**, v. 51, n. 7, p. 1223-1250, 2014.

PEREIRA, G. M.; FINGER, F. L.; CASALI, V. W. D.; BROMMONSCHENKEL, S. H. Influência do tratamento com etileno sobre o teor de sólidos solúveis e a cor de pimentas. *Bragantia*, Campinas, v. 67, n. 4, p.1031-1036, 2008.

QUEROL, X.; MORENO, N.; UMAÑA, J. C.; JUAN, R.; HERNÁNDEZ, S.; FERNÁNDEZ-PEREIRA, C.; AYORA, C.; JANSSEN, M.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; LINARES-SOLANO, A.; CAZORLA-AMOROS, D. Application of zeolitic material synthesised from fly ash to the decontamination of waste water and flue gas. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 77, n. 3, p. 292-298, 2002.

RAM, H.B; SINGH, S. K, SINGH R. V, Surjeetsingh Effect of ethrel and smoking treatment on ripening and storage of banana cultivar. **Himachal Prog Hort**, v.11, n.3, p 69–75, 1979.

REALINI, C. E.; MARCOS, B. Active and intelligent packaging systems for a modern society. **Meat science**, v. 98, n. 3, p. 404-419, 2014.

RESTUCCIA, D.; SPIZZIRRI, U. G.; PARISI, O. I.; CIRILLO, G.; CURCIO, M.; IEMMA, F.; PUOCI, F.; VINCI, G.; PICCI, N. New EU regulation aspects and global market of active and intelligent packaging for food industry applications. **Food Control**, v. 21, n. 11, p. 1425-1435, 2010.

REYES, L. F.; VILLARREAL, J. E.; CISNEROS-ZEVALLOS, L. The increase in antioxidant capacity after wounding depends on the type of fruit or vegetable tissue. **Food Chemistry**, v. 101, n. 3, p. 1254-1262, 2007.

RIBEIRO, L.R.; OLIVEIRA, L.M.; SILVA, S.O.; BORGES, A.L. Caracterização física e química de bananas produzidas em sistemas de cultivo convencional e orgânico. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, p. 774-782, 2012.

ROSA, D. S. FRANCO, L. M. CALIL, M. R. Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 11, nº2, p. 82 – 88, 2001.

ROSA, D.S.; GUEDES, C.G.F.; PEDROSO, A.G.; CALIL, M.R. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poli(ε-

caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v.24, p.663-670, 2004.

SAKANAKA, L.S. **Confecção de filmes biodegradáveis por extrusão de blendas de amido termoplástico e polibutileno succinato co-adipato (PBSA)**. Londrina, 2007. Tese de doutorado (Doutorado em Ciência de alimentos) – Universidade Estadual de Londrina.

SALTVEIT, M. E. Effect of ethylene on quality of fresh fruits and vegetables. **Postharvest biology and technology**, v. 15, n. 3, p. 279-292, 1999.

SANTOS, R.A.L. **Aplicação de nanoargilas no desenvolvimento de filmes biodegradáveis**. 2010. 94p. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina. 2010.

SARANTÓPOULOS, C.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; PADULA, M.; COLTRO, L.; ALVES, R. M.V.; GARCIA, E.E.C. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação de propriedades**. Campinas: CETEA/ITAL, 2002.

SARANTOPOULOS, C.I.G.L.; OLIVEIRA, L.M.; TELES, C.S.; COPPELMANS, S.A. Efeito da embalagem e da temperatura de estocagem na qualidade de couve minimamente processada. **Brazilian Journal Food Technology**, v.6, p.185-190, 2003.

SARANTOPÓULOS, C.I.G.L.; MORAES, B.B. Embalagens ativas e inteligentes para frutas e hortaliças. **Boletim de Tecnologia e Desenvolvimento de Embalagens**, v.21, n.1, p. 1-7, 2009.

SCAPIM, M.R.S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato de butileno) produzidos por extrusão**. 2009. 139 f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos). Universidade Estadual de Londrina. Londrina. Londrina. 2009.

SCULLY, A. D.; HORSHAM, M. A. Active packaging for fruits and vegetables. In: WILSON, C.L. **Intelligent and Active Packaging for Fruits and Vegetables**. 1. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2007. p. 57-71.

SHIMAZU, A.A.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 28, p.79 - 88, 2007.

SILVA O. S., SANTOS-SEREJO J. A., CORDEIRO, Z. J. M. In: BORGES A. L.; SOUZA, L. S. O cultivo da bananeira. Variedades. 21. ed. Cruz das Almas: Embrapa, 2004. p. 45-58.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.

SMOLANDER, M. The use of freshness indicators in packaging. In: AHVENAINEN, R. **Novel food packaging techniques**. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2003. p. 5-21.

SOUZA, A.M.M. **Aplicação de biopolímeros extraídos de algas na produção de embalagens biodegradáveis**. 2008. 47p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade do Porto, Porto. 2008.

SOUZA PRILL, M.A; NEVES, L.C; TOSIN, J. M; CHAGAS, E.A. Atmosfera modificada e controle de etileno para bananas “prata-anã” cultivadas na Amazônia setentrional brasileira. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 34, p. 990-1003, 2012.

VENNERIA, E.; MARINELLI, L.; INTORRE, F.; FODDALAI, M. S.; AURIGEMMA, C.; DURAZZO, A.; MAIANI, G.; DE GIUSTI, M. Effect of harvest time and minimal processing on nutritional and microbiological quality of three leaf crops. **Journal of Agriculture and Biodiversity Research**, v. 1, n. 1, p. 11-17, 2012.

VERCELHEZE, A. E. S.; L. M. OLIVEIRA, A. L. M.; REZENDE, M. I.; MULLER, C.M.O.; YAMASHITA, F.; MALI, S. Physical Properties, Photo- and Bio-degradation of Baked Foams Based on Cassava Starch, Sugarcane Bagasse Fibers and Montmorillonite. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, n. 1, p. 266-274, 2013.

VERMEIREN, L.; HEIRLINGS, L.; DEVLIEGHERE, F.; DEVERERE, J. In: AHVENAINEN, Reid (ed.). **Oxygen, ethylene and other scavenge**. Cambridge: Woodhead Publishing, p. 22-49. 2003.

VILLAR, M. A. THOMAS, E. L. ARMSTRONG, R. C. Rheological properties of thermoplastic starch and starch/poly(ethylene-co-vinyl alcohol) blends. **Polymer**, v. 36, n. 9, p. 1869 – 1876, 1995.

WANG, Y.; PADUA, G.W. Tensile properties of extruded zein sheets and extrusion blown films. **Macromolecular Material and Engineering**, v.288, p.886-893, 2003.

WITT, U.; EINIG, T.; YAMAMOTO, M.; KLEBEERG, I.; DECKWER; W. B.; MULLER, R. J. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of final biodegradability e ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.

YAM, K.L.; TAKHISTOV, P.T.; MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and applications. **Journal of Food Science**, v. 70, p. 1-9, 2005.

YAMANE, M.; ABE, D.; YASUI, S.; YOKOTANI, N.; KIMATA, W.; USHIJIMA, K.; NAKANO, R.; KUBO, Y.; INABA, A. Differential expression of ethylene biosynthetic genes in climacteric and non-climacteric Chinese pear fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 44, n. 3, p. 220-227, 2007.

YOSHIDA, C.M.P.; MACIEL, V.B.P.; MENDONCA, M.E.D.; FRANCO, T.T. Chitosan biobased and intelligent films: Monitoring pH variations. **Food Science and Technology**, v. 55, p. 83-89. 2014.

YUEMING, J.; JOYCE, D.C.; MACNISH, A.J. Extension of the shelf life of banana fruit by 1-methylcyclopropene in combination with polyethylene bags. **Postharvest Biology Technology**, v.16, n.2, p.187 – 193,1999.

ZAGORY, D. Ethylene-removing packaging. In: ROONEY, M.L. **Active Food Packaging**. 1. ed. London: Blackie Academic & Professional, p. 38-54, 1995.

ZHANG, Y.; TALALAY, P.; CHO, C. G.; POSNER, G. H. A major inducer of anticarcinogenic protective enzymes from broccoli: isolation and elucidation of structure. **Proceedings of the national academy of sciences**, v. 89, n. 6, p. 2399-2403, 1992.

CAPÍTULO 2

TESTES PRELIMINARES PARA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS E FITAS INDICADORAS INTELIGENTES

Foram encontrados na literatura consultada trabalhos sobre a produção de indicadores colorimétricos de presença de CO₂ à base de amido e celulose feitos pelo método de *casting*. Nopwinyuwong; Trevanich; Suppakul (2010) utilizaram azul de bromotimol e vermelho de metila para detecção de CO₂ na sobremesa tailandesa Gota Dourada.

Além disso, filmes biodegradáveis produzidos a partir de PBAT e amido de mandioca por extrusão sopro (BILCK; YAMASHITA; GROSSMANN, 2010) poderiam ser misturados com os indicadores anteriormente mencionados na produção de embalagens inteligentes para frutas e hortaliças frescas.

Por este motivo, foram realizados testes preliminares com o intuito de determinar as formulações adequadas para o desenvolvimento de embalagens inteligentes biodegradáveis produzidas por extrusão termoplástica e fitas indicadoras pela técnica de *casting*, ambas com intuito de indicar o estágio de maturação ou senescência da fruta ou hortaliça.'

1 MATERIAL E MÉTODOS

1.1 MATERIAL

O amido de mandioca foi adquirido da empresa Indemil (Brasil). O glicerol grau técnico (99,5% de pureza) foi adquirido da empresa Dinâmica (Brasil), e o polímero sintético biodegradável foi poli (adipato co-tereftalato de butileno) PBAT, como nome comercial Ecoflex[®], produzido pela empresa BASF (Alemanha), e os corantes azul de bromotimol (Labsynth, Brasil) e vermelho de metila (Inlab, Brasil), ambos em pó, e hidróxido de sódio em *pellets* (Panreac Química, Espanha).

Para as fitas produzidas por *casting* utilizou-se amido de mandioca (Indemil, Brasil), glicerol comercial 99,5% de pureza (Dinâmica, Brasil), álcool etílico 99,8% de pureza (Neon Comercial, Brasil), azul de bromotimol em pó (Labsynth, Brasil), vermelho de metila em pó (Inlab, Brasil).

1.2 MÉTODOS

1.2.1 FORMULAÇÕES

Inicialmente, foram produzidos *pellets* com as seguintes formulações: 17,50% de glicerol, 37,20% de amido de mandioca, 45,20% de PBAT, 0,006% de vermelho de metila e 0,04% de azul de bromotimol. Foram produzidos pellets utilizando a mesma formulação descrita anteriormente e adicionando 0,2 mL de solução NaOH 50% m/m no glicerol. A mistura dos componentes foi manual, e para garantir a homogeneização destes primeiro misturou-se o glicerol com os corantes (azul de bromotimol e vermelho de metila) com hidróxido de sódio 50%, depois foi adicionado o PBAT e por último se colocou o amido de mandioca. Os *pellets* foram produzidos utilizando uma extrusora mono-rosca (BGM, EL-25, Brasil) com as seguintes especificações: diâmetro da rosca de 25 mm, comprimento de 700 mm, acionamento por motor de 10 CV com inversor de frequência, com cinco zonas de aquecimento e matriz com 2 orifícios de 2 mm cada. As condições de operação utilizadas foram: rotação do parafuso 35 RPM, com perfil de temperatura de 90 / 120 / 120 / 120 °C.

Para a solução indicadora, se misturou vermelho de metila em etanol 50% na proporção 0,3% m/v, e azul de bromotimol em etanol 50% na proporção 0,3% m/v, essas duas soluções foram misturadas novamente na proporção 3:2 (v/v). Os filmes por *casting* foram feitos da seguinte forma: misturou-se com bastão de vidro o amido de mandioca e água na proporção 5% m/m e foi aquecida num béquer até atingir sua completa gelatinização (~70 °C). Depois disso, foi colocado o glicerol na mistura amido/água, a proporção de glicerol utilizado foi 25% em base à quantidade de amido, em seguida, foi adicionada 25 gotas da solução indicadora e 1 gota de NaOH (50%) para 600 mL de solução amido/água. A solução foi colocada em bandejas de teflon (150 x 100 mm) na estufa a 35°C por 48 horas. Após secagem foram os filmes foram cortados nas dimensões 5 x 2 cm para formar as fitas indicadoras (Adaptado de NIPONSAK et al. 2016).

1.2.2 PRODUÇÃO DE EMBALAGENS INTELIGENTES

Com os *pellets* da formulação exposta anteriormente, foi feita a extrusão-sopro em balão para a elaboração das embalagens inteligentes.

Estas foram produzidas utilizando a mesma extrusora, porém foi colocada a matriz circular de 50 mm de diâmetro com fluxo interno de ar para formação do balão, assim, se aumentou uma zona de aquecimento. O perfil de temperatura utilizado foi: 90 / 120 / 120 / 115 / 115°C com rotação de parafuso 35 RPM.

1.2.3 ANÁLISE SUBJETIVA

As embalagens e as fitas foram analisadas quanto à sua mudança de cor quando expostas ao CO₂, homogeneidade e processamento.

2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1 ANÁLISE SUBJETIVA

Os filmes que foram feitos por extrusão-sopro em balão sem a solução de NaOH (50%), apresentaram uma cor laranja (Figura 1), e não tiveram uma boa homogeneidade, e ficaram com uma superfície rugosa provavelmente devido aos grânulos de amido não gelatinizados.

Figura 1 – Imagem da banana embalada no filme inteligente.



Fonte: o próprio autor.

Para verificar se o filme apresentava mudança de cor em função do CO₂, foram embaladas bananas a temperatura ambiente (25° C), pois as mesmas apresentam uma alta taxa de respiração. A uma mudança de cor foi pouco perceptível a olho nu ao longo da armazenagem.

Como a embalagem não apresentou uma mudança de cor adequada, optou-se por modificar o pH na formulação do filme adicionando-se NaOH, conforme descrito no item 1.2.1. Durante a mistura dos componentes da formulação, observou-se que a cor do PBAT se manteve laranja (Figura 2).

A mistura foi extrudada para formar os *pellets*, que continuaram com a cor laranja, sugerindo assim que aparentemente o PBAT teve efeito tamponante sobre o pH da blenda. Por tanto, decidiu-se não fazer filmes com esta formulação.

Figura 2 – Mistura de pellets de PBAT, amido de mandioca, glicerol, vermelho de metila, azul de bromotimol e NaOH.



Fonte: o próprio autor

Asempalagens feitas por extrusão não apresentaram o resultado esperado. Por este motivo, foram produzidas fitas pelo método de *casting* sem o PBAT (item 2.1.2). Os materiais produzidos por *casting* ficaram mais homogêneos que os produzidos por extrusão.

Para verificar a mudança de cor destas fitas, tubos de ensaio contendo uma solução de HCl 1N com bicarbonato de sódio, cuja reação produz CO₂, foram vedados com as fitas, que apresentaram uma leve mudança de cor mesmo em concentrações baixas de CO₂ (Figura 3).

Figura 3 – Fitas produzidas por *casting* sob efeito do CO₂ produzido pela reação de HCl 1N e bicarbonato de sódio.



Fonte: o próprio autor.

3 CONSIDERAÇÕES

Não foi possível a elaboração de embalagens inteligentes por extrusão devido à presença do PBAT, porém, foi possível produzir filmes através do método de *casting* que mudam de cor na presença de CO₂. Estes filmes têm potencial para serem utilizados na forma de fitas indicadoras de senescência de frutas e hortaliças quando colocados no interior da embalagem.

REFERÊNCIAS

BASF. 2014. Product-Finder Ecoflex®. Disponível em: <http://product-finder.basf.com/group/corporate/product-finder/en/microsites/product-finder/index?pfs=d41d8cd98f0b24e980998ecf8427e&query=ecoflex&pfs_click=>>. Acesso em: 8 mai. 2017.

BILCK, A.P; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471 – 476, 2010.

NIPONSAK, A.; LAOHAKUNJIT, N.; KERDCHOECHUEN, O.; WONGSAWADEE, P. Development of smart colourimetric starch-based indicator for liberated volatiles during durian ripeness. **Food Research International**, v. 89, p. 365-372, 2016

NOPWINYUWONG, A.; TREVANICH, S.; SUPPAKUL, P. Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 1126-1132, 2010.

CAPÍTULO 3

DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BANANAS

ABSTRACT

All over the world, most of the food packaging is mainly petroleum-based. Over time, new forms of food packaging have emerged, such as active and intelligent packaging. The goal of this research was to develop an active, intelligent and biodegradable packaging for fresh bananas (*Musa sp. cv. Cavendish Nanicão*), to increase shelf life and to monitor the postharvest of the fruit. In this study, zeolites (modified zeolite) were used as ethylene scavenger, and bromothymol blue and methyl red as ripeness indicators. Five treatments were processed: perforated and non-perforated control films, perforated and non-perforated films containing zeolite (1.5%) and non-packed banana. Bananas were stored for 7 days at 25°C. The ripening indicator was able to detect CO₂ produced by the bananas, but the packaging with zeolites were not able to increase the shelf life of the product.

Keywords: Poly (butylene-co-terephthalate), cassava starch, blown extrusion, zeolites, ripeness indicator.

1 INTRODUCTION

Currently, biodegradable materials derived from natural resources can be used as a substitute for traditional non-biodegradable plastic polymers due to lower cost, easy availability, and biodegradability (SIRACUSA et al., 2008). Furthermore, plastics packaging takes a long time to degrade depending on the polymer and environmental conditions. These ecological, economic and safety concerns have motivated researchers and industries to replace non-biodegradable polymers with biodegradable polymers.

Poly (butylene-co-terephthalate) (PBAT) is a biodegradable polymer that can be blend with thermoplastic starch improving the processability, mechanical and barrier properties of the films (BILCK; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; BRANDELERO; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Also, new technologies have emerged, such as active and intelligent packaging. Active packaging is characterized by controlling product deterioration

reactions using active ingredients that have been included in the packaging or the headspace (ROONEY, 2005). The active packaging for fruits and vegetables is interesting because these products continue to respire after harvesting and the modification of the atmosphere due to packaging can decrease their metabolic activity, and consequently increasing shelf life (MELO et al., 2002; GURUDATT et al., 2010).

Ethylene accelerates respiration of fresh fruit and vegetables, leading to rapid senescence of these products, many studies are focused on removing or scavenging the ethylene using zeolites (GURUDATT et al., 2010; COLOMA et al., 2014).

Intelligent packaging can detect, record, and/or indicate the shelf life condition of packaged products (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005), and indicator systems usually provide qualitative information through visual colorimetric changes. Color-based pH indicators can potentially be used as secondary metabolite indicators, especially volatile compounds because aromas can induce pH changes (KERRY; O'GRADY; HOGAN, 2006). Fresh fruits and vegetables produce several volatile compounds associated with senescence (BRECHT et al., 2008), and it can be used as ripeness markers. Two achievements have been proposed as a ripeness indicator label to measure volatile compounds in apple (LANG; HÜBERT, 2012), and durian (*Durio zibethinus*), and these volatile compounds of fruit and vegetables can react with these color-based pH indicators using oxidation/reduction in the presence of moisture producing the color change (NIPONSAK et al., 2016)

The goal of this study was to develop a biodegradable, active and intelligent packaging for bananas, aiming to increase the shelf life and indicating the stage of maturation of this fruit.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALS

Native cassava starch (Indemil Ltda, Brazil), glycerol (purity ~ 99.5%, Dinâmica, Brazil), poly (butylene-co-terephthalate) (PBAT) (BASF, Germany), citric acid (Dinâmica, Brazil), sodium hydroxide (Panreac, Spain) and Watercel ZF zeolite (Celta Brasil, Brazil) were used to produce the biodegradable active packaging. Distilled water, native cassava starch, glycerol, ethyl alcohol (Neon Comercial, Brazil),

methyl red (Inlab, Brazil) and bromothymol blue (Labsynth, Brazil) were used to prepare the indicator label.

Banana (*Musa* sp. Cavendish cv. Nanicão) was purchased from the local wholesale market at the mature-green stage. The bananas were produced in Itajaí-SC, Brazil at coordinates 27°00'S latitude, 48°45'W and 1 of altitude.

2.2 DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING

2.2.1 Production of biodegradable active packaging

Pellets were processed using a laboratory single-screw extruder (model EL-25, BGM, Brazil) with a screw diameter of 25 mm and a screw length of 700 mm. The components, PBAT, glycerol, zeolite, citric acid and cassava starch were manually mixed at the time of extrusion and pelleted with a barrel temperature profile of 90 / 110 / 110 / 110 °C from the feeding zone to the die zone at a screw speed of 35 RPM, using a die with two holes of 2 mm diameter. Then, the pellets were extruded to produce the films with a barrel temperature profile of 90 / 110 / 110 / 125 / 125 °C for the four zones and 125 °C for the 50 mm film-blowing die with internal air for the formation of the film "bubble" and screw speed of 35 RPM was maintained. The feed rate was maintained to ensure that the screw operated at full load, and the film thickness was controlled by the roll speed control and the air-flow rate. These parameters were adjusted for each formulation to maintain a thickness of 100 - 150 µm.

Five treatments were processed from 2 formulations, as shown in Table 1, and including a control treatment without packaging: perforated and non-perforated control films (CF), perforated and non-perforated films containing zeolite (FZ) and non-packed banana. Eight holes of 6 mm in diameter were made for each package.

Previously, were produced formulations containing 2% of zeolite (w/w), but the films were too rigid and with poor processability (data not shown). For this reason, 1.5% was defined as the maximum concentration of zeolite.

Table 1 – Concentration of cassava starch (CS), poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), zeolite (ZE), citric acid (CA) and glycerol (GLY) to produce biodegradable active packaging.

Formulation	CS*	GLY*	PBAT*	ZE*	CA*
CF	49.0	21.0	30.0	0.0	0.03
FZ	47.5	21.0	30.0	1.5	0.03

* kg/100 kg of mixture

CF - Control films (without zeolite); FZ - Films containing zeolite

2.2.2 Characterization of biodegradable active packaging

2.2.2.1 Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

A scanning electron microscope FEI model Quanta 200 (FEI Company/Tokyo, Japan) was used to observe the fractured surface of the blown film samples, CF and ZF. The samples were submerged in liquid nitrogen and then broken (cryogenic fracture). Before coating with a gold layer, the samples were stored at 25°C in a desiccator with CaCl₂ (≈0% RH) for 3 days. The coating was produced with Sputter Coater (BAL-TEC SCD 050). Images were taken of the cross and surface section at a magnification of 400× and 800×.

2.2.2.2 Water Sorption Isotherms

Sorption isotherms were determined by the dynamic method. The films (CF and FZ) were previously cut into small pieces and conditioned at 0% RH with CaCl₂. The samples were analyzed in an Aquasorp isotherm generator (Decagon, USA), with the conditions suggested by the manufacturer: a_w ranged from 0.1 to 0.85, flow rate 300 mL/min and pump at 25 °C.

The isotherms were modeled by GAB model (Guggenheim-Anderson-de Boer) shown in Eq. (1).

$$X_w = \frac{C.K.mo.aw}{[(1-K.aw).(1-K.aw+C.K.aw)]} \quad (1)$$

Where:

Xw: equilibrium moisture (gH₂O/g dry basis)

C: Guggenheim constant, which represents the heat of adsorption in the first layer

K: heat of sorption of the multilayer

m₀: water content in the monolayer

a_w: water activity (RH/100)

2.2.2.3 Mechanical Properties

The maximum tensile strength, elongation at break and Young's modulus were determined according to D 882-91 ASTM standard (ASTM, 1996) using a TA.TX2i texture analyzer (Stable Micro System, England), with a traction speed of 0.8 mm/s, and an initial distance between the grip of 30 mm. Previously, the samples were cut in the longitudinal direction to a length of 50 mm and a width of 20 mm, conditioned at 52.9% RH for 48 hours. The films were also conditioned and analyzed after 7 days of storage. The tests were performed at 25°C, and fifteen determinations were made for each formulation (FC and ZF).

2.2.2.4 Water Vapor Permeability (WVP)

The WVP of the films was determined by the gravimetric method adapted from the E 95-96 ASTM standard (ASTM, 1995), with relative humidity gradient of 32.8 - 64%, using a saturated solution of magnesium chloride (MgCl₂) and sodium nitrite (NaNO₂), respectively. Before the analysis, the samples, with 60 mm diameter were conditioned at 52.9% RH for 48 hours. The results were expressed in g/m.day.Pa.

2.3 DEVELOPMENT OF INDICATOR RIPENESS LABELS

2.3.1 Production of ripeness indicator labels (RIL)

The indicator solution was produced diluting methyl red in ethanol 50% (0.3% w/v), and bromothymol blue in ethanol 50% (0.3% w/v), then these two solutions were mixed in the proportion 3:2 (v/v). The ripeness indicator labels (RIL) were produced as follows: 5% w/w cassava starch was mixed with water, and heated until complete gelatinization (70 °C). Immediately, the glycerol (25 % starch basis) was added to the starch/water mixture. Then 1.2 mL of indicator solution and 0.05 mL of NaOH solution (50%) were added to 600 mL of the starch/water mixture, and 200 mL

was cast on trays (15 x 10 cm). Finally, the trays were placed in the oven at 35 °C for 48 hours; then the films were cut in stripes (5 x 2 cm) to make the labels (Adapted from NIPONSAK et al., 2016).

2.3.2 Color of ripeness indicator labels (RIL)

The color of ripeness indicator labels (RIL) was measured using a colorimeter (BYK Gardner, Germany) with illuminant D65 and visual angle of 10°. Before analysis, the colorimeter was calibrated to a standard white (Yb). Measurements were analyzed using the CIE $L^*a^*b^*$. The angular coordinates of the hue angle (h°), the total color difference (ΔE) and chroma (C^*) were calculated as follows Eq. (2), Eq. (3) and Eq. (4), respectively.

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \text{ when } a > 0 \text{ e } b < 0$$

$$h^\circ = 180^\circ + \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \text{ when } a < 0$$

$$h^\circ = 360^\circ + \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \text{ when } a < 0 \text{ e } b > 0 \quad (2)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (3)$$

Where L^* , a^* and b^* are the color parameters (CIELab) of the bananas at each storage time (2, 4 and 7 days), and L_0^* , a_0^* and b_0^* are the parameters at the beginning of the storage.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4)$$

The parameter h° refers to dominant wavelength, which starts with 0° and increases counterclockwise.

The explanation of this color change is as follows, the CO_2 from headspace dissolved in the RIL forms carbonic acid in the presence of moisture. Carbonic acid is diprotic, having two hydrogen atoms which may dissociate from the parent molecule, forming hydrogen ions (H^+) and bicarbonate ions (HCO_3^-). A hydrogen ion combines with a water molecule to form a hydronium ion. Hydronium ions react with the basic

form (In-) of the indicator label, resulting in an acid form (HIn+) which in turn produces a color change of the indicator label (NOPWINYUWONG et al., 2010).

2.4 APPLICATION OF THE RIL AND BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING DURING BANANA'S SHELF LIFE

The bananas were individually packaged in four types of packaging: perforated control films (PCF), non-perforated control films (NPCF), perforated film with zeolite (PFZ), and non-perforated films with zeolite (NPFZ). There were two replicated per packaging treatment and non-packed bananas (NPB). All the treatment with the exception bananas had a ripeness indicator label (RIL), and they were stored at 25°C in B.O.D incubator. The sample times were 0, 2, 4 and 7 days after storage.

2.4.1 Physico-chemical analysis of bananas

2.4.1.1 Color

The color of the bananas was measured using a colorimeter (BYK Gardner, Germany) with illuminant D65 and visual angle of 10°. Four measurements were made for each banana. Before analysis, the colorimeter was calibrated to a standard white (Yb). Measurements were analyzed using the CIE $L^*a^*b^*$. The angular coordinates of the hue angle (h°), total color difference (ΔE) and chroma (C^*) were calculated.

2.4.1.2 Titratable acidity (TA) and pH

The pH was determined directly by the immersion of pH meter electrode in the pulp/juice obtained by grinding in a domestic blender. The titratable acidity was performed according to the AOAC 942.15 A (AOAC, 1995). The results were expressed as a percentage of malic acid (w / w).

2.4.1.3 Weight loss of bananas during the storage

The weight losses were determined by the difference between the initial mass and the subsequent weighing, expressed as a percentage (%) of the initial value. These values were then fit to zero-order kinetic model.

2.4.1.4 Total soluble solids (TSS)

Total soluble solids were performed in three replicates using a digital refractometer (Atago, model PAL-BX/RI, Japan). The results were expressed in °Brix.

2.4.1.5 Firmness

Texture (firmness) was determined using a texturometer (Stable Micro System, model TA-TX2i, England), with a stainless steel cylindrical probe (model P/5). The bananas were cut into slices of 30 mm height; then the slices were cut in the transverse direction. The probe penetrated 25% of the body height at 1 mm/s on the concave surface of the half-slice (Adapted from MEDLICOTT et al., 1990).

The firmness data was described by a second-order kinetic model (Eq. 5), and the parameters of the model were determined by multiple regression analysis (Statistica 8.0, StatSoft, USA).

$$\frac{t}{F} = \frac{t}{F_{\infty}} - \frac{1}{K.F_{\infty}} \quad (5)$$

Where: t is the time (days), F is the firmness (N), F_{∞} the firmness over a long time (N), and K the reduction rate of the firmness (day^{-1}).

2.5 STATISTICAL ANALYSIS

The data were analyzed using Statistica 8.0 software (Statsoft, Oklahoma), with analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test at a 5% significance level.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 CHARACTERISTICS OF THE BIODEGRADABLE ACTIVE FILMS

3.1.1 Water Sorption Isotherms

The water sorption isotherms showed a sigmoidal behavior for both films (Figure 1), characteristic of hydrophilic materials, and also observed by Olivato et al. (2017). Table 2 shows that GAB model was efficient to describe the moisture sorption isotherms of the formulations CF and FZ ($R^2 = 0.99$).

Figure 1 – Sorption isotherms of the formulations FZ and CF.

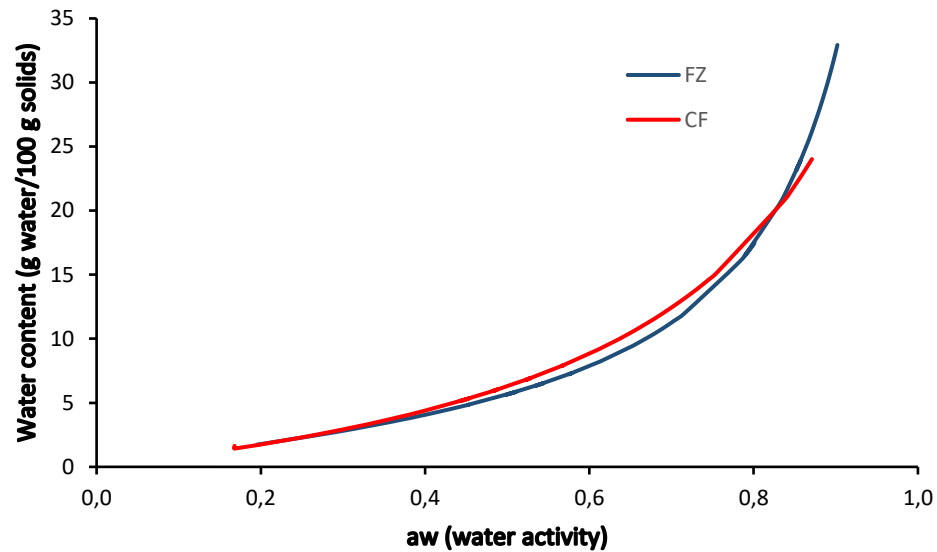


Table 2 – Sorption parameters obtained by the regression adjustment of GAB model.

Formulation	C	K	m_0	R^2
CF	1.03	0.85	8.40	0.99
FZ	1.93	0.97	4.54	0.99

C – Guggenheim constant, characteristic of the sample and related to the heat of adsorption in the monolayer; *k* – heat of sorption of the multilayer; m_0 – water content in the monolayer; R^2 – coefficient of determination of the GAB model.

The monolayer value (m_0) indicates the maximum amount of water adsorbed in a single layer per gram of dry material that can be related to the sorption sites. The formulation without zeolite (CF) showed the higher monolayer value (8.40), however the formulation FZ showed the lower monolayer value (4.54). This behavior was found and related by Olivato et al. (2017) using PBAT, cassava starch and sepiolite (nanoclay), and according to the authors, the nanoclay-starch interactions decreased the availability of the hydrophilic sites, reducing the monolayer value, which could have happened in this study using zeolite.

The *k* parameter is related to the heat of sorption of multilayer region, and generally, the values of this parameter are less than 1, and *k* values for the formulations CF and FZ were 0.85 and 0.97, respectively.

The *C* parameter is related to the heat of sorption of the first layer, 1.03 and 1.93 for the formulations CF and FZ, respectively.

3.1.2 Mechanical Properties

Table 3 shows the mechanical properties of films before and after their use as active packaging. The tensile strength and elongation at break of FZ (films containing zeolites) were higher than CF (control films), while the Young's modulus was lower than CF, probably because zeolite stayed between starch chains, and acted as a plasticizer. Also, in previous tests films with 2% of zeolite were more rigid than 1.5% zeolite (data not shown). This phenomenon was reported by Belibi et al. (2012) using lyophilized beta zeolite in cassava starch film made by casting technique.

Table 3 – Results of tensile testing of the films before and after the applications with bananas.

Formulation	σ (MPa)		ϵ (%)		E_0 (MPa)	
	Day 0	Day 7	Day 0	Day 7	Day 0	Day 7
CF	1.82 ± 0.28 ^b	2.84 ± 0.18 ^a	25.80 ± 2.69 ^b	17.67 ± 2.09 ^a	23.03 ± 1.56 ^a	35.33 ± 2.63 ^a
FZ	2.49 ± 0.13 ^a	2.11 ± 0.29 ^b	35.07 ± 9.38 ^a	12.74 ± 2.77 ^b	14.85 ± 1.14 ^b	29.04 ± 2.61 ^b

σ : tensile strength; ϵ : elongation at break; E_0 : Young's modulus

Results expressed as mean ± standard deviation

^{a,b} Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

The higher Young's modulus of the films after the storage means that they became more rigid. The elongation at break of the CF and FZ films decreased after the storage, 17.67 and 12.74%, respectively. Both films, CF and FZ, became more fragile and rigid probably due to the process of crystallization of the starch and migration of the plasticizer glycerol (MALI et al., 2005).

3.1.3 Water Vapor Permeability (WVP)

The water vapor permeability of the films CF and FZ were $5.75 (\pm 1.11) \times 10^{-6}$ and $5.14 (\pm 2.13) \times 10^{-6}$, g/m.day.Pa, respectively, and the zeolite did not influence the WPV. These high WPV values could be explained by the hydrophilicity of the films, and are similar to the others biodegradable materials (OLIVATO et al., 2011; SANTOS et al., 2014)

The zeolite did not reduce the WPV of the FZ films probably because the gaps between the agglomerated particles were routes for the passage of water vapor. Similar behavior was reported by Belibi et al. (2012), using a Beta zeolite nanocrystal in cassava starch films produced by casting technique. According to the authors, the zeolites did not decrease the WPV (2.76 - 3.02×10^{-11} g/m.day.Pa) compared to the films without zeolite.

3.1.4 Scanning Electron Microscopy (SEM) Analysis

Figure 2 – Cross section SEM images of the formulations CF (control films) and FZ (films containing zeolite).

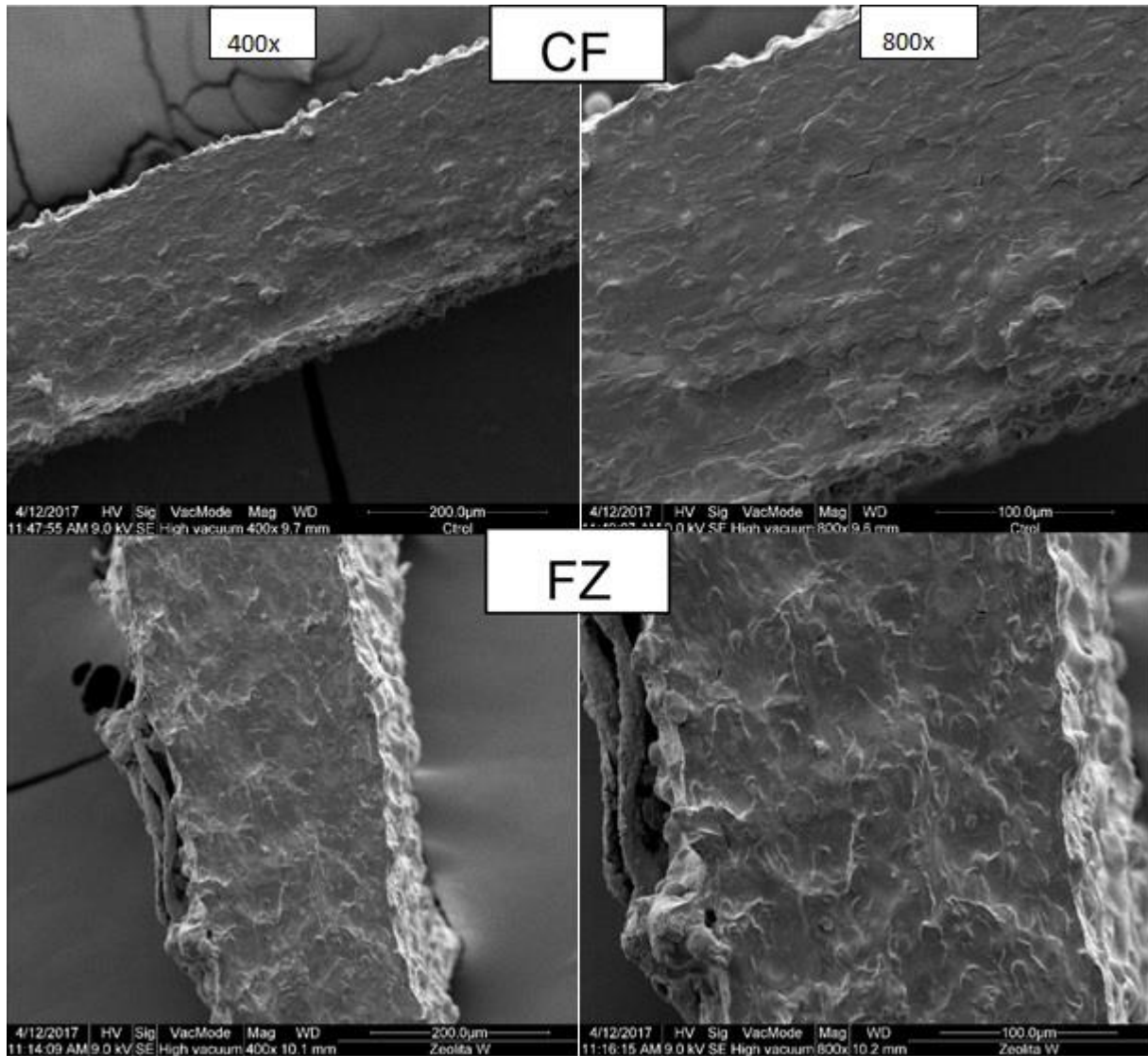
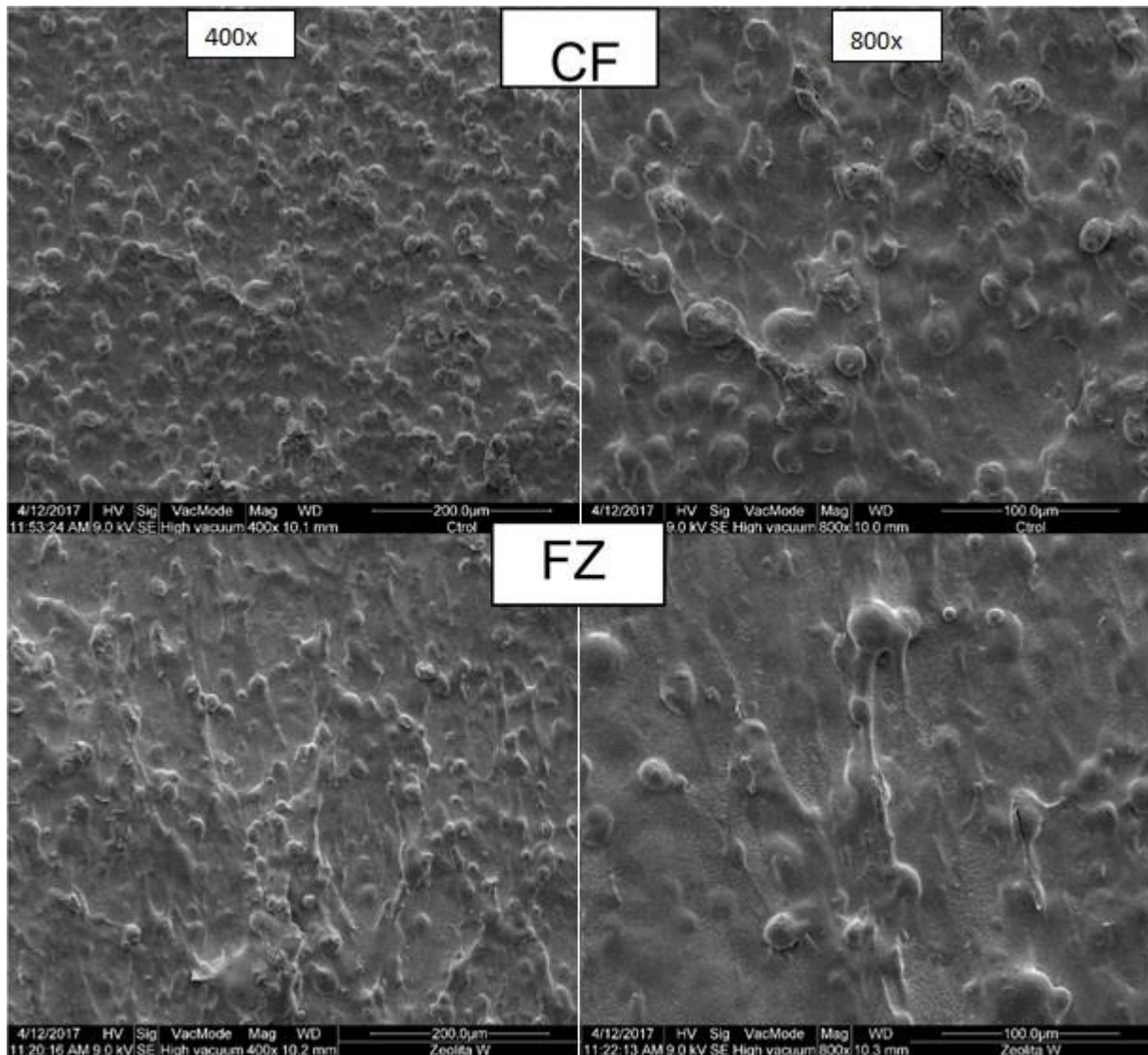


Figure 3 – Surface section SEM images of the formulations CF (control films) and FZ (films containing zeolite).



The micrographs of the fracture and surface area of CF and FZ films are shown in Figure 2 and 3, respectively. There were no cracks or pores throughout the cross and surface area, suggesting a compact structure.

It can be observed the presence of starch granules that were not gelatinized and/or melted (Figure 3) because of the high concentration of starch in the blend. The presence of starch granules was reported by Olivato et al. (2013) in the films of PBAT and cassava starch in (55:45 w:w).

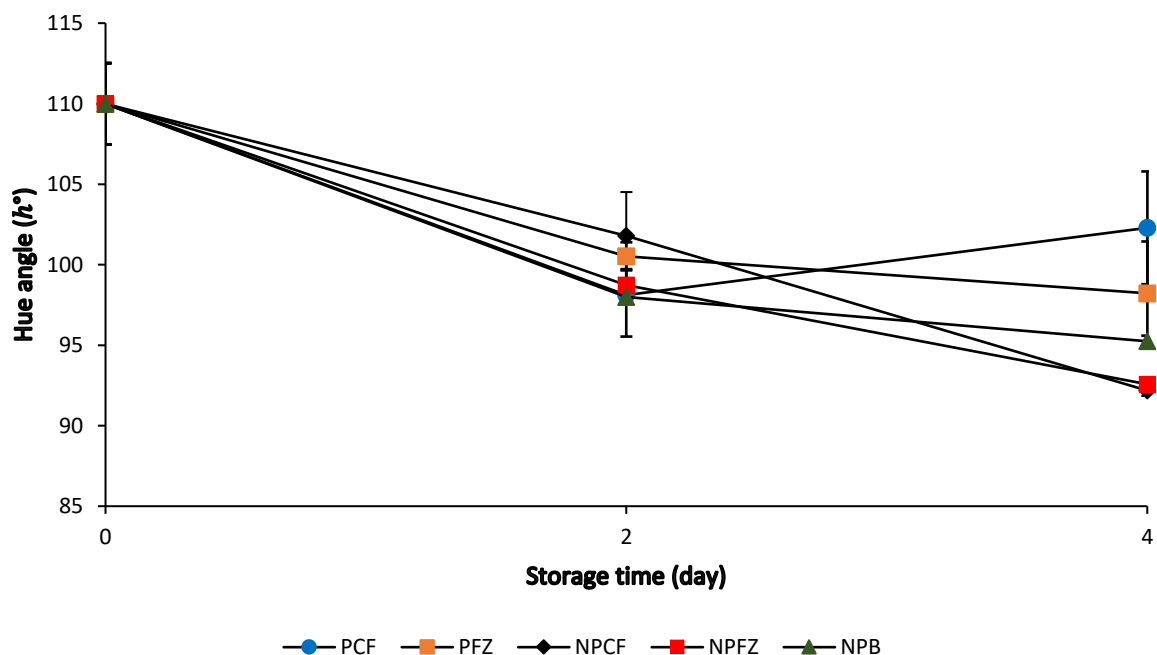
3.2 APPLICATION OF THE RIL AND BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING DURING BANANA'S SHELF LIFE

3.2.1 Color

The hue value of the banana skin changed from negative a^* (green) to positive b^* (yellow), 110° to 92° , according to Figure 4. This phenomenon is due to the loss of chlorophyll during the ripening caused by the ethylene, which is part of physical-chemical changes of the banana (PAUL, PANDEY, 2014). This behavior was reported by Zhu et al. (2015) where the hue value of banana peels changed from 115° to 103° . Apparently, in treatments PFZ and NPFZ, the zeolite was not able to scavenge enough ethylene to reduce the banana metabolism and slow down color change.

The color was measured just until day 4 of storage due to the development of brown spots on the banana peel caused by phenolic compounds and polyphenol oxidase enzyme (BRECHT et al., 2008). These spots made it difficult to measure the color appropriately. All the treatments did not show any fermentative process during storage time.

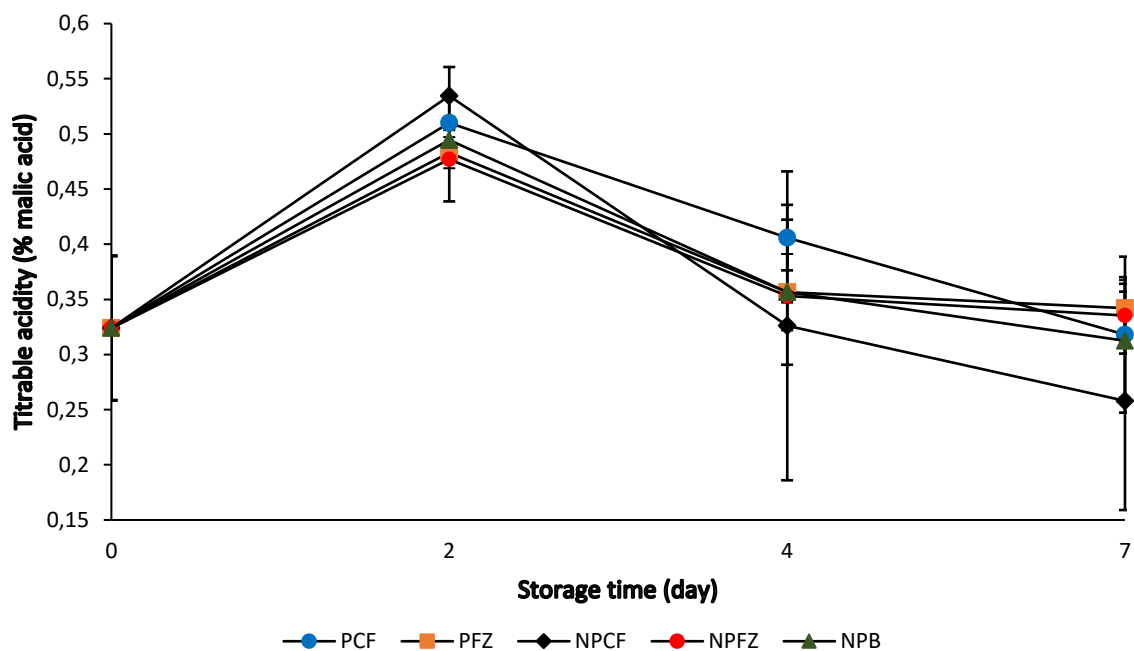
Figure 4 – Hue value of the bananas during storage time at 25°C (perforated control films, perforated film with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed bananas – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ, and NPB, respectively). Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).



3.2.2 Titratable acidity (TA)

The titratable acidity (TA) was associated with the increase of the malic acid concentration for the cultivar Nanicão, and all the treatments had similar behavior. There was no significant difference between the treatments during the storage time. On the second day of storage, all treatments had a high increase on TA from 0.32% to 0.53%, but on the fourth and seventh days they showed a fall from 0.53% to 0.31%, and the TA was almost the same as on day 0, and this behavior was reported by another author (NASCIMENTO JUNIOR et al., 2008).

Figura 5 – Titratable acidity of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed bananas – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).

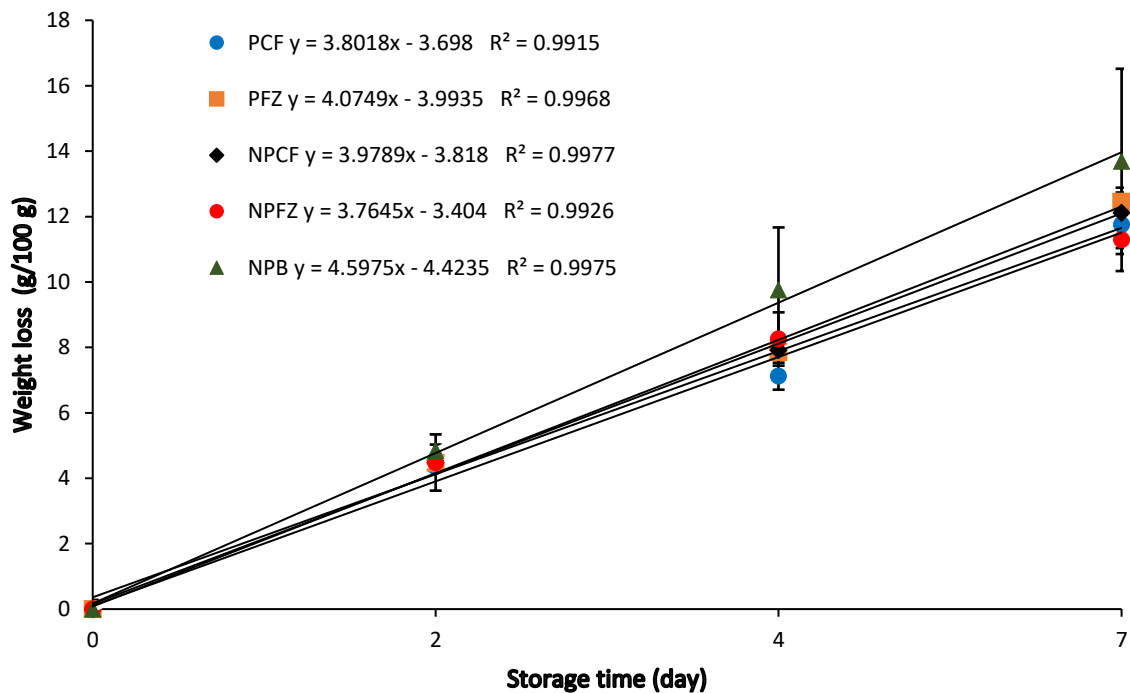


3.2.3 Weight loss of bananas during the storage

Banana weight loss showed a linear behavior as a function of the storage time at 25 °C (Figure 5) and there was no influence of the type of packaging on the weight loss. The weight loss rates were 3.80, 4.07, 3.98 e 3.76% day⁻¹ for bananas from treatments PCF, PFZ, NPCF and NPFZ, respectively, and the bananas without packaging had the highest weight loss rate of 4.60% day⁻¹.

The packaging reduced the weight loss of bananas despite the high vapor permeability of the films. Similar results were obtained by Abdul-Rahaman and Bishop (2013) when evaluated bananas packed in plastic (LDPE) and biodegradable (not specified) packages, where non-packed bananas had higher weight loss as compared to others.

Figure 6 – Weight loss of the bananas during storage time at 25 °C (perforated control films, perforated films with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed bananas – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ, and NPB, respectively).



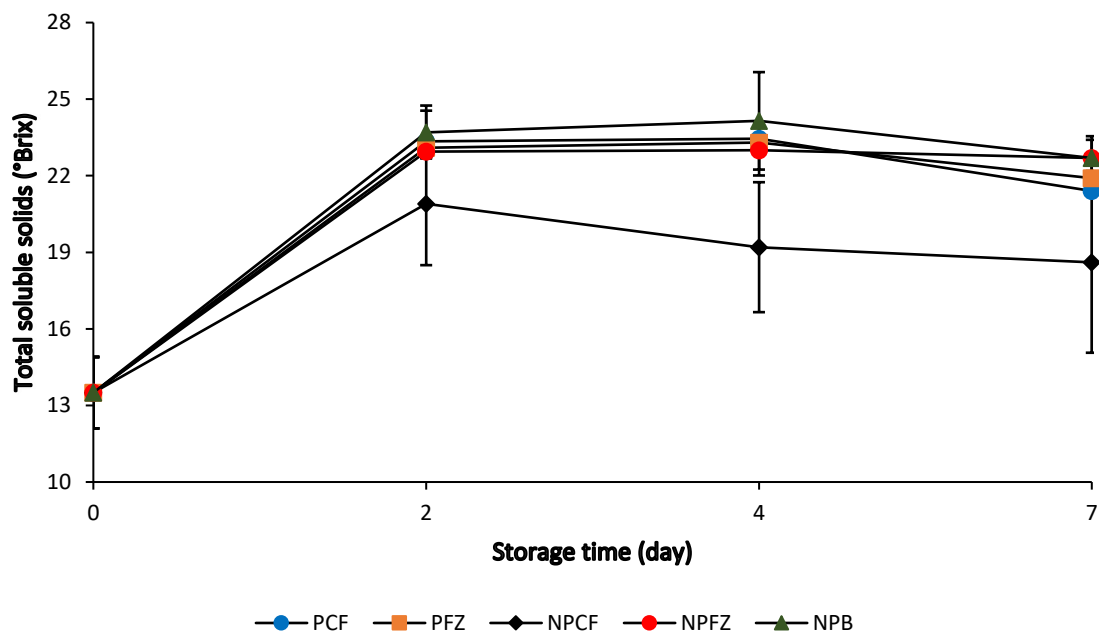
3.2.4 Total soluble solids (TSS)

The total soluble solids (TSS) of the bananas varied during the storage at 25° C, and at the beginning of the storage there was an increase of the TSS for all the treatments (Figure 6), from 13.1 to approximately 20.9 °Brix and, then, these values began to remain constant.

During ripening, there is an increase in the sugar concentration of the fruits, but in climacteric fruits, such as bananas, there is also an increase in the respiration rate, by the action of the enzymes phosphorylases, α -amylase, β -amylase, and α -1, 6-glucosidase (SEN; MISHRA; SRIVASTAV, 2012).

According to Tapre and Jain (2012), the total soluble solids in banana 'Robusta' increased from 19.2° Brix (maturity stage of 5) to 23.07° Brix (maturity stage of 7) at 20 °C. A similar result was found by Nascimento Junior et al. (2008) in a study with banana 'Prata' and banana 'Nanicão' stored at 24 °C where the °Brix changed from 0.95 to 24.38, and 0.81 to 23.35, respectively.

Figure 7 – Total soluble solids of the bananas during storage time at 25°C (perforated control films, perforated film with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed bananas – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ, and NPB, respectively). Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$)



3.2.5 Firmness

In general, bananas firmness decreased during the storage at 25 °C for 7 days and showed second-order kinetics (Figure 7 and Table 4). The values varied from 3.80 to 1.01, 3.80 to 1.15, 3.80 to 1.12, 3.80 to 1.40 and 3.80 to 1.61 N for bananas from treatments PCF, PFZ, NPCF, NPFZ, and NPB, respectively. The softening of the banana during ripening is associated with the conversion of starch to sugar, the breakdown of pectin substances and the movement of water from the rind to the pulp (BRECHT et al., 2008).

Figure 8 – Firmness of the bananas during storage time at 25°C (perforated control films, perforated film with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite, non-packed bananas – PCF, PFZ, NPCF, NPFZ and NPB, respectively).

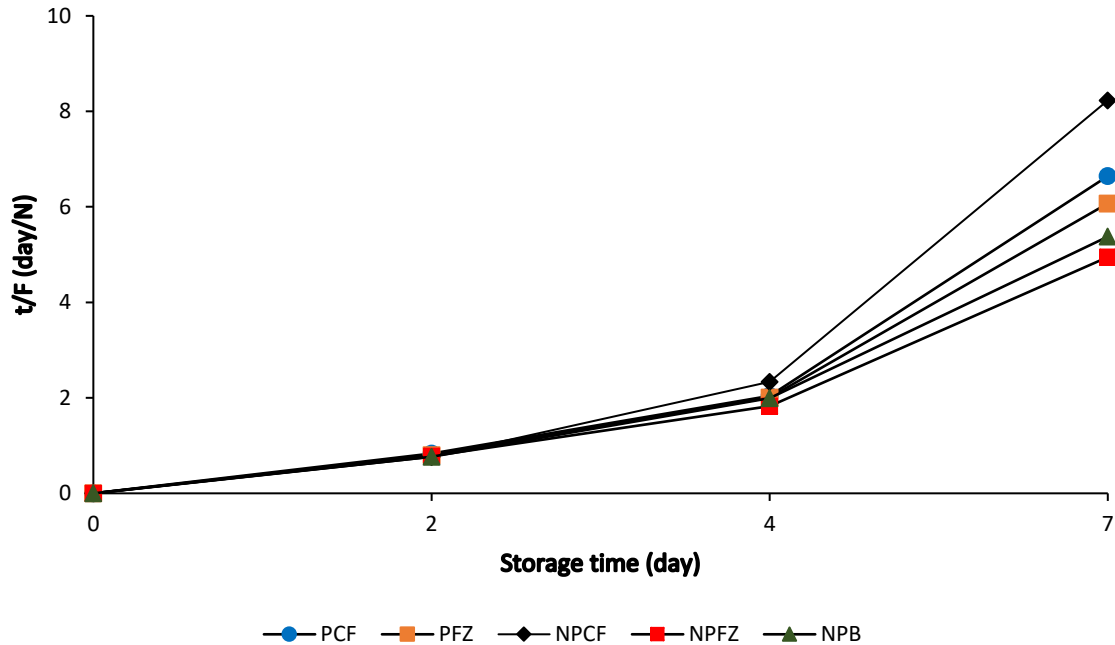


Table 4 – Parameters of the second-order kinetics equation of banana firmness during storage time at 25 °C.

Treatments	PCF	PFZ	NPCF	NPFZ	NPB
K (day ⁻¹)	1.34	1.14	1.12	1.40	1.61
F _∞ (N)	1.05	1.15	0.79	1.70	1.29
R ²	0.91	0.93	0.80	0.94	0.95

The packaged bananas had the lower loss of firmness rate (K) (Table 4) than the treatment NPB, probably because of the packaging that reduced the metabolic activity of the fruits, creating a modified atmosphere and micro modified atmosphere, to sealed or non-perforated packaging and perforated packaging, respectively.

The F_∞ values for the bananas stored in packaging containing zeolites (PFZ and NPFZ) were higher than those in packaging without zeolites (PCF and NPCF). Probably the zeolite was able to scavenge some of the ethylene inside the packaging reducing metabolism and delaying the firmness loss.

Nascimento Junior et al. (2008) evaluated bananas ‘Prata’ and ‘Nanicão’ stored at 24 °C, and both showed a decrease in firmness during 14 days of storage. This behavior also observed by Larotonda et al. (2008), where bananas ‘Nanica’ were

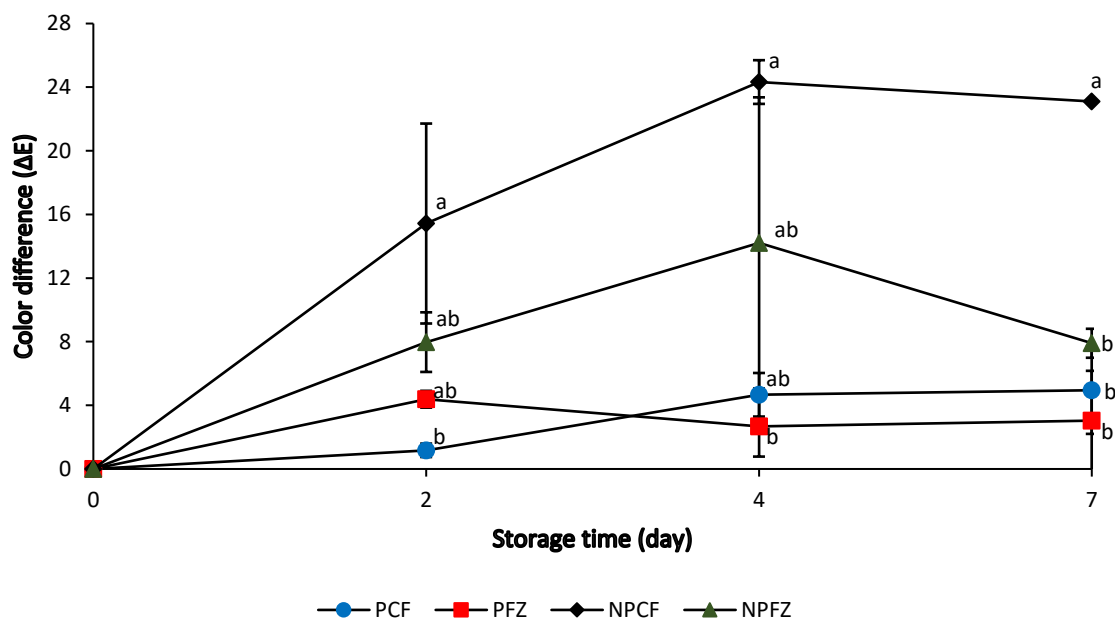
stored at the same temperature of this study (25 °C) showed a decrease in the firmness during 7 days of storage. These studies did not report the rate of firmness loss.

3.2.6 Color of ripeness indicator labels (RIL)

Figure 8 illustrates the color difference of the ripeness indicator label (RIL) during storage of the bananas at 25 °C, and the color of the RIL in this study changed from dark green to light yellow during the storage. The PCF and NPCF treatments with the change color of the RIL at 2 days of storage are depicted in Figure 9.

The ΔE of the RIL of non-perforated treatments (NPCF and NPFZ) showed a marked increase until the fourth day of storage because of the high concentration of CO₂ inside the packaging.

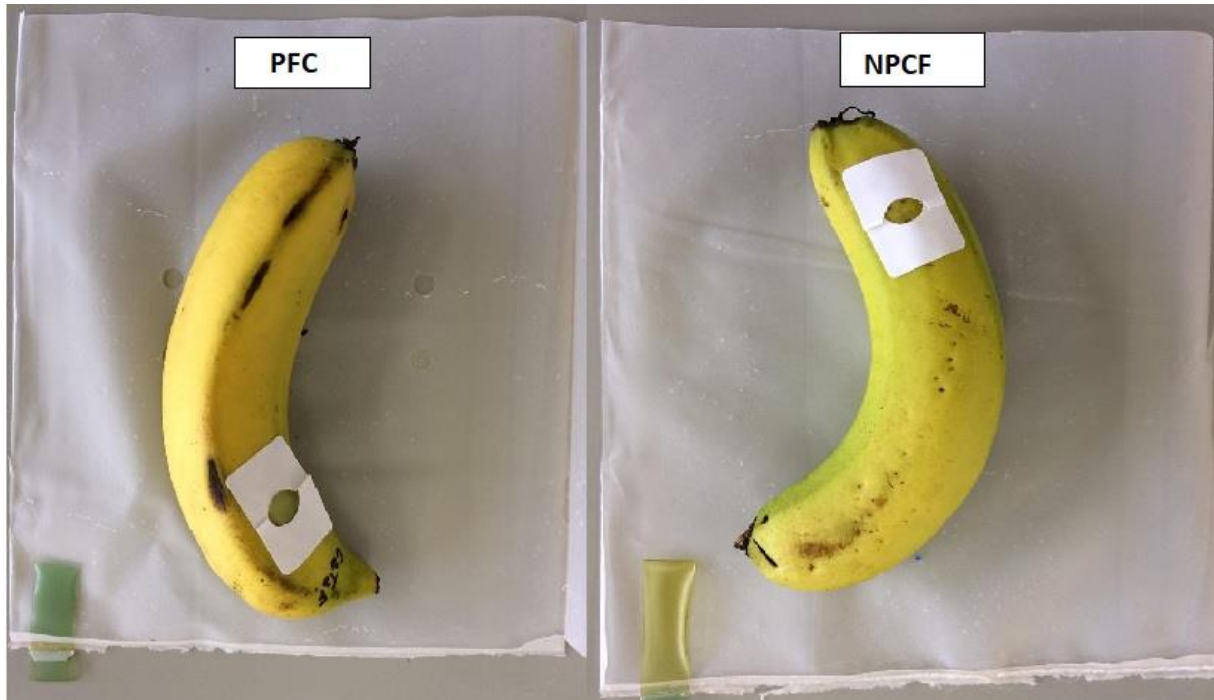
Figure 9 – Total color difference of the ripeness indicator labels during storage time at 25°C (perforated control films, perforated film with zeolite, non-perforated control films, non-perforated films with zeolite – PCF, PFZ, NPCF, and NPFZ, respectively). Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).



The two treatments with perforated packages showed no significant difference in ΔE during the storage probably due to the leakage of CO₂ through the perforations, and thus the indicator did not change the color.

A similar study has been reported by Niponsak et al. (2016) that used these indicators in a cassava starch film produced by casting technique to detect volatile compounds produced by the Thai durian fruit.

Figure 10 – PCF and NPCF treatments with RIL at the second day of storage.



Source: the own author.

4 CONCLUSIONS

The results presented in this study indicated that the ripeness indicator labels were able to detect CO₂ in packages without perforations. These RILs can be used as indicators of the alteration of atmosphere by presence of CO₂.

The packages with zeolites preserved the banana texture during storage time, but the concentration of zeolite (1.5%) was not able to scavenge enough ethylene to extend the shelf life of the product.

5 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors acknowledge PEC-PG (Programa Estudante Convênio-Pós Graduação) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) (Scholarship No [190066/2015-6](#)) for the financial support given to this work, and POLIBIOTEC research group of UEL, for their assistance in some analyzes.

REFERENCES

ABDUL-RAHAMAN, A.; BISHOP, C. Evaluating the effects of biodegradable and conventional modified atmosphere packaging on the shelf life of organic Cavendish bananas. **Journal of Postharvest Technology**, v. 1, n. 1, p. 29-35, 2013.

AOAC (ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS) 942.15 A. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists. Arlington: A.O.A.C, 1995.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) E-96-95. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material. **Annual book of American standard testing methods**: Philadelphia ASTM, 1996a.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) D882-91. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **Annual book of American standard testing methods**: Philadelphia ASTM, 1996b.

BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J. M. B.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; NSOM, B.; DURAND, B. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films reinforced by synthetic zeolite and beidellite. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 3, p. 339-346, 2013.

BILCK, A.P; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471 – 476, 2010.

BRANDELERO, R.P.H.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M.V.E. The effect of surfactant tween 80 on the hydrophilicity, water vapor permeation, and the mechanical properties of cassava starch and poly (butylene adipate co-terephthalate) (PBAT) blend films. **Carbohydrate Polymers**, v.82, p.1102-1109, 2010.

BRECHT, J. K.; RITENOUR, M. A.; HAARD, N. F.; CHISM, G. W. Postharvest Physiology of Edible Plant Tissues. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2008. p. 975-1049.

COLOMA, A.; RODRÍGUEZ, F.J.; BRUNA, J.E.; GUARDA, A.; GALOTTO, M.J. Development of an active film with natural zeolite as ethylene scavenger. **Journal of the Chilean Chemical Society**, v.52, n.2, p.2409-2414. 2014.

GURUDATT, K.; TARUN, J.; PAL, A. A.; KUMAR, R. K. **Ethylene adsorbent packaging or barrier material and method of making the same**. U.S. Patent Application n. 13/202,156. 2010.

KERRY, J.P.; O'GRADY, M.N.; HOGAN, S.A. Past, current and potential utilization of active and intelligent packaging systems for meat and muscle-based products: A review. **Meat Science**. v.74, p.113-130, 2006.

LANG, C.; HÜBERT, T. A colour ripeness indicator for apple. **Food and Bioprocess Technology**, v.5, p.3244-3249, 2012.

LAROTONDA, F. D. S.; GENENA, A. K.; DANTELA, D.; SOARES, H. M.; LAURINDO, J. B.; MOREIRA, R. F. P. M.; FERREIRA, S. R.S. Study of banana (Musa aaa Cavendish cv Nanica) trigger ripening for small scale process. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 51, n. 5, p. 1033-1047, 2008.

MALI, S.; SAKANAKA, L. S.; YAMASHITA, F.; GROSSMANN, M. V. E. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, n. 3, p. 283-289, 2005.

MEDLICOTT, A. P.; SEMPLE, A. J.; THOMPSON, A. J.; BLACKBOURNE, H. R.; THOMPSON, A. K. Measurement of colour changes in ripening bananas and mangoes by instrumental, chemical and visual assessments. **Tropical Agriculture (Trinidad)**, v. 69, n.2, 161-166, 1990.

MELO, M.R.; CASTRO, J.V.; CARVALHO, C.R.L.; POMMER, C.V. Conservação refrigerada de cherimóia embalada em filme plástico com zeólita. **Bragantia**, v. 61, p. 71 - 76, 2002.

NASCIMENTO JUNIOR, B. B.; OZORIO, L. P.; REZENDE, C. M.; SOARES, A. G.; FONSECA, M. J. O. Diferenças entre bananas de cultivares Prata e Nanicão ao longo

do amadurecimento: características físico-químicas e compostos voláteis. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, 2008.

NIPONSAK, A.; LAOHAKUNJIT, N.; KERDCHOECHUEN, O.; WONGSAWADEE, P. Development of smart colourimetric starch-based indicator for liberated volatiles during durian ripeness. **Food Research International**, v. 89, p. 365-372, 2016.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F.; NOBREGA, M. M.; SCAPIN, M. R. S.; EIRAS, D.; PESSAN, L. A. Compatibilisation of starch/poly (butylene adipate co-terephthalate) blends in blown films. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 46, n. 9, p. 1934-1939, 2011.

OLIVATO, J. B.; GROSSMANN, M. V. E.; BILCK, A. P.; YAMASHITA, F.; OLIVEIRA, L. M. Starch/polyester films: simultaneous optimisation of the properties for the production of biodegradable plastic bags. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 32-36, 2013.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLET, E.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 296-302, 2017.

PAUL, V.; PANDEY, R. Role of internal atmosphere on fruit ripening and storability—a review. **Journal of food science and technology**, v. 51, n. 7, p. 1223-1250, 2014.

RAM, H.B; SINGH, S. K, SINGH R. V, Surjeetsingh Effect of ethrel and smoking treatment on ripening and storage of banana cultivar. **Himachal Prog Hort**, v.11, n.3, p 69–75, 1979.

ROONEY, M. L. Introduction to active food packaging technologies. In: HAN, J. H. **Innovations in Food Packaging**. Oxford, UK: Elsevier Academic, 2005. p. 63-79.

SANTOS, R.; MULLER, C.; GROSSMANN, M. V. E.; MALI, S.; YAMASHITA, F. Starch/poly (butylene adipate-co-terephthalate)/montmorillonite films produced by blow extrusion. **Química Nova**, v. 37, n. 6, p. 937-942, 2014.

SEN, C.; MISHRA, H. N.; SRIVASTAV, P. P. Modified atmosphere packaging and active packaging of banana (*Musa spp.*): a review on control of ripening and extension

of shelf life. **Journal of Stored Products and Postharvest Research**, v. 3, n. 9, p. 122-132, 2012.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S.; ROSA, M. D. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634-643, 2008.

TAPRE, A. R.; JAIN, R. K. Study of advanced maturity stages of banana. **International Journal of Advanced Engineering Research and Studies**, v. 1, p. 272-274, 2012.

YAM, K.L.; TAKHISTOV, P.T.; MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and applications. **Journal of Food Science**, v. 70, p. 1-9, 2005.

ZHU, X.; SHEN, L.; FU, D.; SI, Z.; WU, B.; CHEN, W.; LI, X. Effects of the combination treatment of 1-MCP and ethylene on the ripening of harvested banana fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 107, p. 23-32, 2015.

CAPÍTULO 4

DEVELOPMENT OF ACTIVE, INTELLIGENT AND BIODEGRADABLE PACKAGING FOR FRESH BROCCOLI FLORETS

ABSTRACT

The shelf life of fresh broccoli florets is limited by their rapid yellowing. The effect of biodegradable active packaging and senescence indicator on broccoli florets was investigated during storage. The biodegradable active packaging was characterized regarding of mechanical properties, water vapor permeability and water sorption isotherms. Fresh broccoli florets were packed in perforated and non-perforated biodegradable active packaging and stored at 12 °C and were evaluated regarding weight loss, vitamin C content, color, and texture. Active biodegradable packaging with zeolite was efficient to reduce the metabolism of fresh broccoli florets stored at 12 °C, preserving the color, and vitamin C content for seven days. The senescence indicator labels (SIL) was able to detect CO₂ in packages without perforations.

Key-words: Poly (butylene-co-terephthalate), zeolites, blown extrusion, vitamin C, thermoplastic starch.

1 INTRODUCTION

Biodegradable polymers have emerged as a promising substitute for conventional plastics such as poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), polyesters with similar properties to those of conventional polymers (BILCK; OLIVATO; YAMASHITA, 2014). The biodegradability of these materials is due to degradation (thermal, oxidative, biological or mechanical) after exposure in the environment. (MONHANTY et al., 2005).

Intelligent packaging is characterized by recording, detecting, tracking, communicating and/or indicating the conditions of the product with the purpose of providing information to the consumer (YAM; TAKHISTOV; MILTZ, 2005). Active packaging is characterized by controlling product deterioration reactions using active ingredients that have been included in the packaging or the headspace (ROONEY, 2005). Active and intelligent packaging can be used to extend shelf life of several food products, such as fresh or minimally processed fruit and vegetables that are very perishable.

Green broccoli florets have a short life because of its fast yellowing, and it has a high respiration rate, approximately ten more times more than tomatoes at the same temperature (BRECHT et al., 2008), but low ethylene production.

Fresh fruit and vegetables produce a wide range of volatile compounds associated with ripening and senescence (BRECHT et al., 2008), and it can be used as ripeness indicators. Nopwinyuwong, Trevanich, and Suppakul (2010) studied a ripeness indicator label to measure CO₂ and sulfur containing-volatiles in Thai dessert “Golden Drop” and Niponsak et al. (2016) in durian fruit (*Durio zibethinus*).

The goal was to develop a biodegradable, active and intelligent packaging for fresh broccoli florets to increase its shelf life and also indicate the maturation stage of this vegetable.

2 MATERIALS AND METHODS

2.1 MATERIALS

Native cassava starch (Indemil Ltda, Brazil), glycerol (purity ~ 99.5%, Dinâmica, Brazil), poly (butylene-co-terephthalate) (PBAT, ecoflex® C1200) (BASF, Germany), citric acid (Dinâmica, Brazil), sodium hydroxide (Panreac, Spain) and Watercel ZF zeolite (Celta Brasil, Brazil) were used to produce the biodegradable active packaging. Distilled water, native cassava starch, glycerol, ethyl alcohol (Neon Comercial, Brazil), methyl red (Inlab, Brazil) and bromothymol blue (Labsynth, Brazil) were used to prepare the indicator label.

2.2 DEVELOPMENT OF BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING

2.2.1 Production of biodegradable active packaging

Pellets were processed using a laboratory single-screw extruder (model EL-25, BGM, Brazil) with a screw diameter of 25 mm and a screw length of 700 mm. The PBAT, glycerol, zeolite, citric acid and cassava starch were mixed and pelleted with a barrel temperature profile of 90 / 110 / 110 / 110°C from the feeding zone to the die zone at a screw speed of 35 RPM, using a die with two holes of 2 mm diameter. The pellets were extruded to produce the films with a barrel temperature profile of 90 / 110 / 110 / 110 / 125°C for the four zones and 125 °C for the 50 mm film-blowing die with internal air for the formation of the film “bubble” and screw speed of 35 RPM was

maintained. The feed rate was maintained to ensure that the screw operated at full load, and the film thickness was controlled by the roll speed control and the air-flow rate. These parameters were adjusted for each formulation to maintain a thickness of 100 - 150 μm .

Table 1 shows the two formulations used to produce the films, and the packages for broccoli florets were classified as perforated (PCF) and non-perforated control films (NPCF), perforated (PFZ) and non-perforated films containing zeolite (NPFZ). Eight holes of 6 mm in diameter were made for each package.

Table 1 – Concentration of cassava starch (CS), poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), zeolite (ZE), citric acid (CA) and glycerol (GLY) to produce biodegradable active packaging.

Formulation	CS*	GLY*	PBAT*	ZE*	CA*
CF	49.0	21.0	30.0	0.0	0.03
FZ	47.5	21.0	30.0	1.5	0.03

* kg/100 kg of mixture

CF - Control films (without zeolite); FZ - Films containing zeolite

2.2.2 Characterization of biodegradable active packaging

2.2.2.1 Water Sorption Isotherms

The water sorption isotherms were determined by dynamic method in an Aquasorp isotherm generator (Decagon, USA) at 25 °C. The a_w ranged from 0.1 to 0.85 with a flow rate of 300 mL/min, and the specimens were previously cut into small pieces and conditioned at 0% RH with CaCl_2 during 48 hours.

The isotherms were modeled by Guggenheim-Anderson-de Boer (GAB) model shown in Eq. (1).

$$X_w = \frac{C.K.mo.aw}{[(1-K.aw).(1-K.aw+C.K.aw)]} \quad (1)$$

Where:

X_w : equilibrium moisture (gH₂O/g dry basis)

C: Guggenheim constant, which represents the heat of adsorption in the first layer

K: heat of sorption of the multilayer

m_0 : water content in the monolayer

a_w : water activity (RH/100)

2.2.2.2 Mechanical Properties

The maximum tensile strength, elongation at break and Young's modulus were determined according to D 882-91 ASTM standard (ASTM, 1996) using a texture analyzer (Stable Micro System, Model TA.TX2i, England), with a traction speed of 0.8 mm/s, and an initial distance between the grip of 30 mm. Previously, the samples, were cut in the longitudinal direction to a length of 50 mm and a width of 20 mm, conditioned at 52.9% RH for 48 hours. The tests were performed at 25°C, and fifteen determinations were made for each formulation (CF and FZ).

2.2.2.3 Water Vapor Permeability (WVP)

The WVP of the films was determined by the gravimetric method adapted from the E 95-96 ASTM standard (ASTM, 1995), with relative humidity gradient of 32.8 - 64% at 25 °C. Before the analysis, the specimens with 60 mm diameter were conditioned at 52.9% RH for 48 hours.

2.3 DEVELOPMENT OF SENESENCE INDICATOR LABELS

2.3.1 Production of senescence indicator labels (SIL)

The indicator solution was produced mixing methyl red with ethanol 50% (0.3% w/v), and bromothymol blue with ethanol 50% (0.3% w/v), the solutions were mixed (3 parts of methyl red and 2 parts of bromothymol blue v/v). The senescence indicator labels (SIL) were produced as follows: 30 g of cassava starch was mixed in 600 mL of water, and heated until complete gelatinization (70 °C). Immediately, 7.5 g of glycerol, 1.2 mL of indicator solution and 0.05 mL of NaOH solution (50% w/v) were added to the starch/water mixture. The starch/water mixture (200 mL) was cast on acrylic trays (150 x 100 x 50 mm). Finally, the trays were placed in the oven at 35 °C for 48 hours; then the films were cut into strips (50 x 20 mm) to make the labels (Adapted from NIPONSAK et al., 2016).

2.3.2 Color of senescence indicator labels (SIL)

The color of senescence indicator labels (SIL) was measured using a colorimeter (BYK Gardner, Germany) with illuminant D65 and visual angle of 10°. Before analysis, the colorimeter was calibrated to a standard white (Yb). Measurements were analyzed using the CIE $L^*a^*b^*$. The angular coordinates of the hue angle (h°), the total color difference (ΔE) and chroma (C^*) were calculated as follows Eq. (2), Eq. (3) and Eq. (4), respectively:

$$h^\circ = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \text{ when } a > 0 \text{ e } b < 0$$

$$h^\circ = 180^\circ + \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \text{ when } a < 0$$

$$h^\circ = 360^\circ + \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \text{ when } a < 0 \text{ e } b > 0 \quad (2)$$

$$\Delta E = \sqrt{(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2} \quad (3)$$

Where L^* , a^* and b^* are the color parameters (CIELab) of the bananas at each storage time (2, 4 and 7 days), and L_0^* , a_0^* and b_0^* are the parameters at the beginning of the storage.

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2} \quad (4)$$

The parameter h° refers to dominant wavelength, which starts with 0° and increases counterclockwise.

2.4 USE OF THE SIL AND BIODEGRADABLE ACTIVE PACKAGING FOR BROCCOLI

Fresh broccoli (*Brassica oleracea* L. var. *italica*) was purchased from the local wholesale market. The broccolis were produced in São José dos Pinhais-PR, Brazil at coordinates 25°31'51''S latitude, 49°11'45''W. Approximately 100 g of fresh broccoli florets were packaged with PCF, NPCF, PFZ, and non-packaged broccoli (NPB) served as control. Two replicates were packaged per treatment. The senescence indicator labels (SIL) were placed inside the packages, and the packaged broccoli were stored at 12 °C during 7 days.

2.4.1 Physical and chemical analysis of broccolis

2.4.1.1 Color

The color of the broccoli florets was measured using a colorimeter (BYK Gardner, Germany) with illuminant D65 and visual angle of 10°. Four measurements were made for each broccoli florets. Before analysis, the colorimeter was calibrated to a standard white (Yb). Measurements were analyzed using the CIE $L^*a^*b^*$. The angular coordinates of the hue angle (h°), total color difference (ΔE) and chroma (C^*) were calculated.

2.4.1.2 Vitamin C content

The vitamin C or ascorbic acid was determined by using 2,6-dichlorophenol-indophenol as an indicator, and oxalic acid as extractant solution according to Benassi and Antunes (1988). The results were expressed as mg/100 g.

2.4.1.3 Weight loss of broccoli during the storage

The weight losses were determined by the difference between the initial mass and the subsequent weighing, expressed as a percentage (%) of the initial value. These percentages were used to fit a zero-order kinetic model.

2.4.1.4 Firmness

Texture (firmness) was determined using a texturometer (Stable Micro System, model TA-TX2i, England), with the following compression test parameters: 50 kg load cell, 50 mm diameter acrylic cylinder probe, 5 mm/s test speed 50% of stalk diameter distance.

2.5 STATISTICAL ANALYSIS

The data were analyzed using Statistica 8.0 software (StatSoft, USA), with analysis of variance (ANOVA) and Tukey's test at a 5% significance level.

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 CHARACTERISTICS OF THE BIODEGRADABLE ACTIVE FILMS

3.1.1 Water Sorption Isotherms

Figure 1 showed the water sorption isotherms at 25 °C of the formulations CF and FZ ($R^2 = 0.99$). Both formulations showed a sigmoidal behavior, characteristic of hydrophilic materials, and also observed by Olivato et al. (2017). Table 2 shows that GAB model was efficient to describe the moisture sorption isotherms with $R^2 = 0.99$ and $R^2 = 0.96$ for the formulations CF and FZ, respectively.

Figure 1 – Sorption isotherms of the formulations FZ and CF.

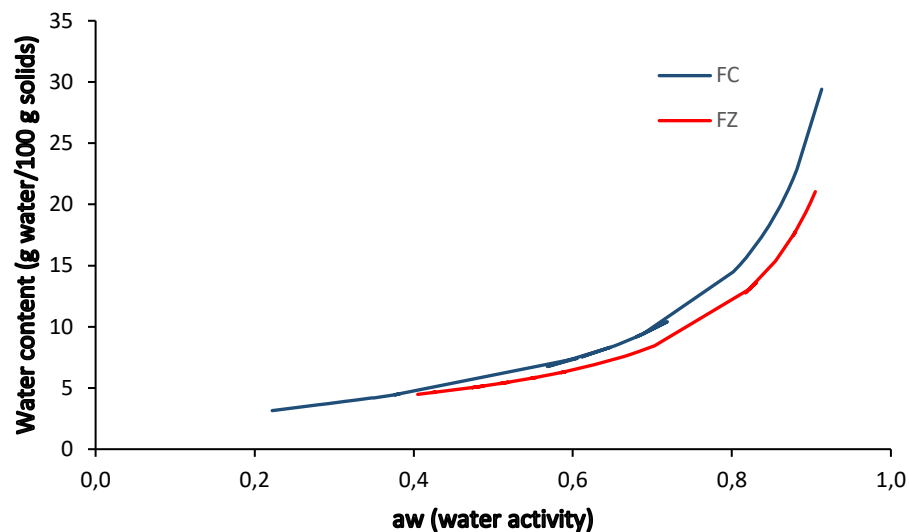


Table 2 – Sorption parameters obtained by the regression adjustment of GAB model.

Formulation	C	K	m_0	R^2
CF	12.09	0.98	3.21	0.99
FZ	1939.97	0.96	2.74	0.96

C – Guggenheim constant, characteristic of the sample and related to heat of adsorption in the monolayer; *k* – multilayer heat of sorption; m_0 – water content in the monolayer (g H₂O / g dry material); R^2 – coefficient of determination of the GAB model.

The monolayer value (m_0) is related to the active sites of the polymers or biological components and indicates the maximum amount of water adsorbed in a single layer per g of dry material. The formulation FZ showed the lower monolayer value (2.74) and the formulation without zeolite (CF) showed the higher (3.21). Olivato et al. (2017) report this behavior using PBAT, cassava starch and sepiolite (nanoclay), and according to the authors, the nanoclay-starch interactions decreased the availability of the hydrophilic sites, reducing the monolayer value, which could have happened in this study using zeolite.

The k parameter is related to the multilayer heat of sorption, and generally, the values of this parameter are less than 1, and k values for the formulations CF and FZ are 0.98 and 0.96, respectively.

3.1.2 Mechanical Properties

The mechanical properties of the films before their use as active packaging is shown in Table 3. The zeolite increased elongation at break, decreased Young's modulus and did not alter the tensile strength compared to the CF films. Apparently, the zeolite acted as a plasticizer, and this phenomenon was reported by Belibi et al. (2012) using Na-beidellite and beta zeolite in cassava starch film made by casting technique.

Table 3 – Mechanical properties of the films.

Formulation	σ (MPa)	ϵ (%)	E_0 (MPa)
CF	2.44 \pm 0.23 ^a	74.84 \pm 23.74 ^b	19.74 \pm 1.49 ^a
FZ	2.44 \pm 0.24 ^a	97.74 \pm 19.99 ^a	18.41 \pm 1.80 ^b

σ : tensile strength; ϵ : elongation at break; E_0 : Young's modulus

Results expressed as mean \pm standard deviation

^{a,b} Different letters in the same column indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$)

3.1.3 Water Vapor Permeability (WVP)

The WVP of the films CF and FZ were 4.40 (± 0.85) $\times 10^{-6}$ and 5.43 (± 0.66) $\times 10^{-6}$, g/m.day.Pa, respectively, there was no difference them ($p > 0.05$). These high WPV values compared with conventional plastic films like polyethylene are typical of biodegradable materials (OLIVATO et al., 2011; SANTOS et al., 2014) due to the high hydrophilicity of the biopolymers, like starch.

The zeolite did not influence the WPV, and this behavior was reported for biodegradable films using a Beta zeolite nanocrystal in cassava starch films produced by casting technique (BELIBI et al., 2012).

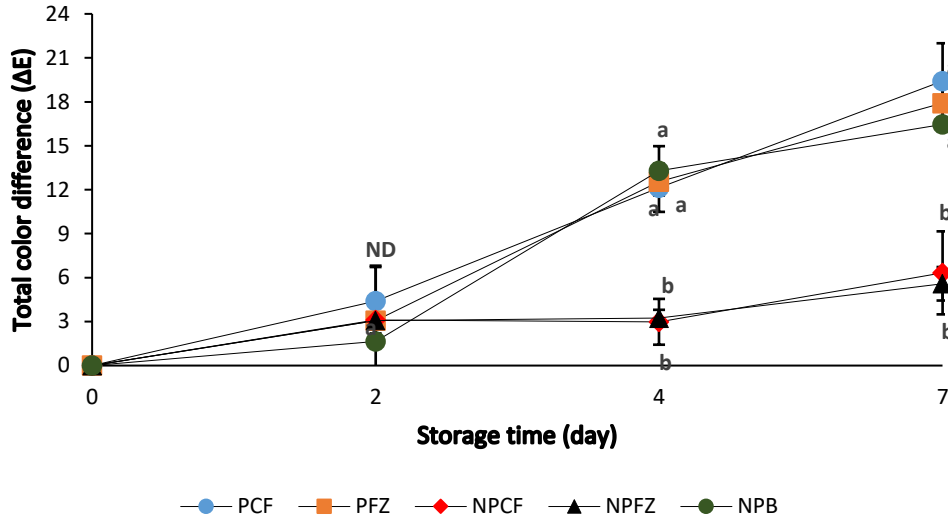
3.2 PACKAGED BROCCOLI FLORETS

3.2.1 Color

The total color difference (ΔE), luminosity (L^*) and Chroma (C^*) (Figures 2, 3 and 4, respectively), of broccoli florets packaged with NPCF and NPFZ films had

similar behavior and remained constant during storage time. Visually the broccoli of these treatments kept the green color.

Figure 2 – Total color difference of the broccoli florets during storage time at 12 °C.

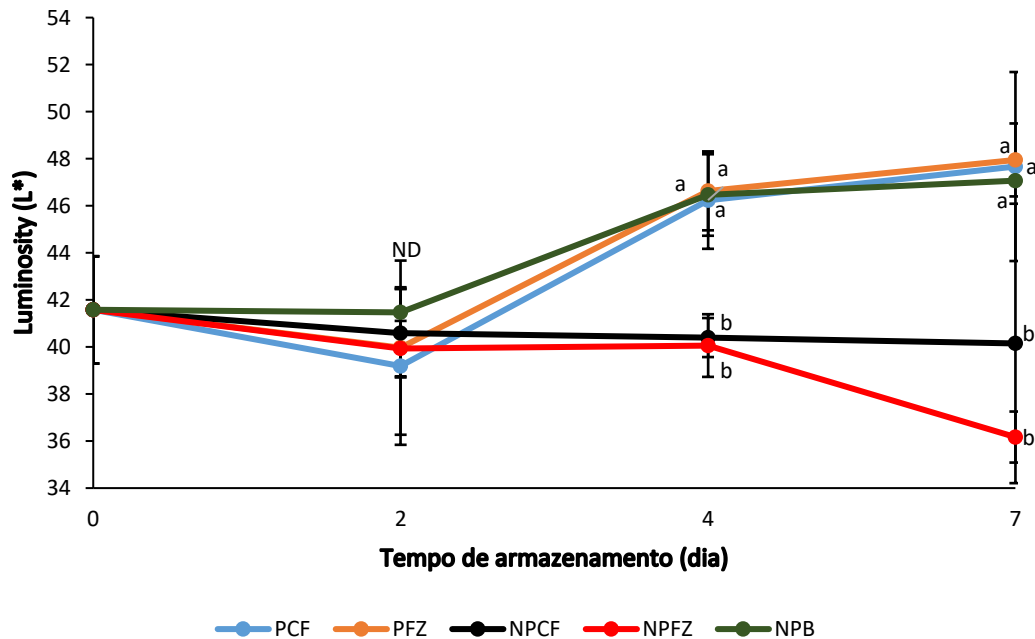


PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli

a,b Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

ND: no difference

Figure 3 – Luminosity of the broccoli florets during storage time at 12 °C.

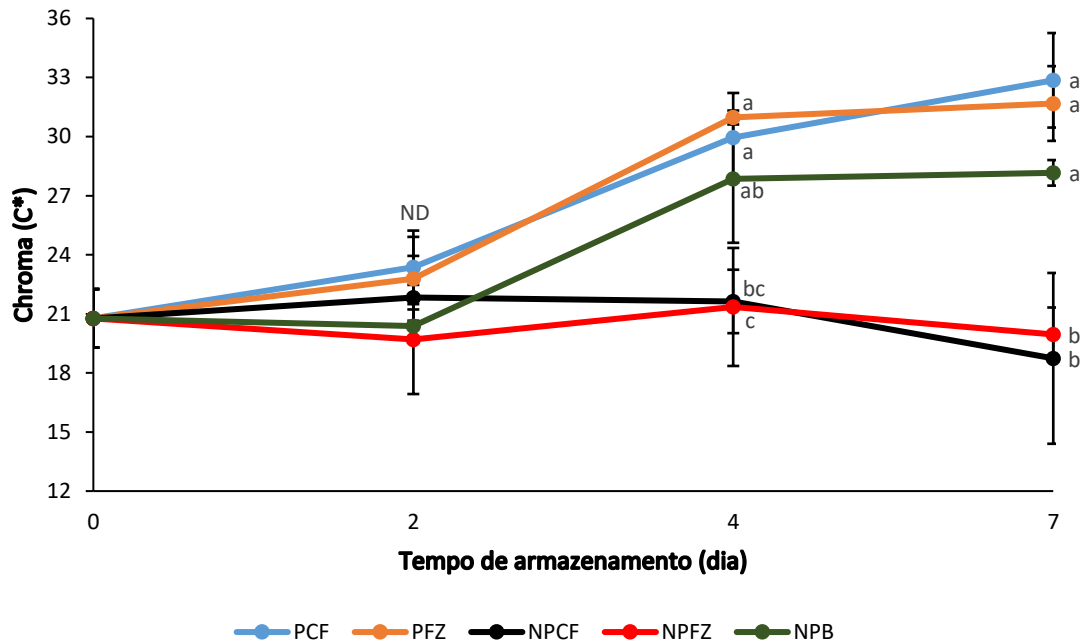


PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli

a,b Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$)

ND: no difference.

Figure 4 – Chroma of the broccoli florets during storage time at 12 °C.



PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli

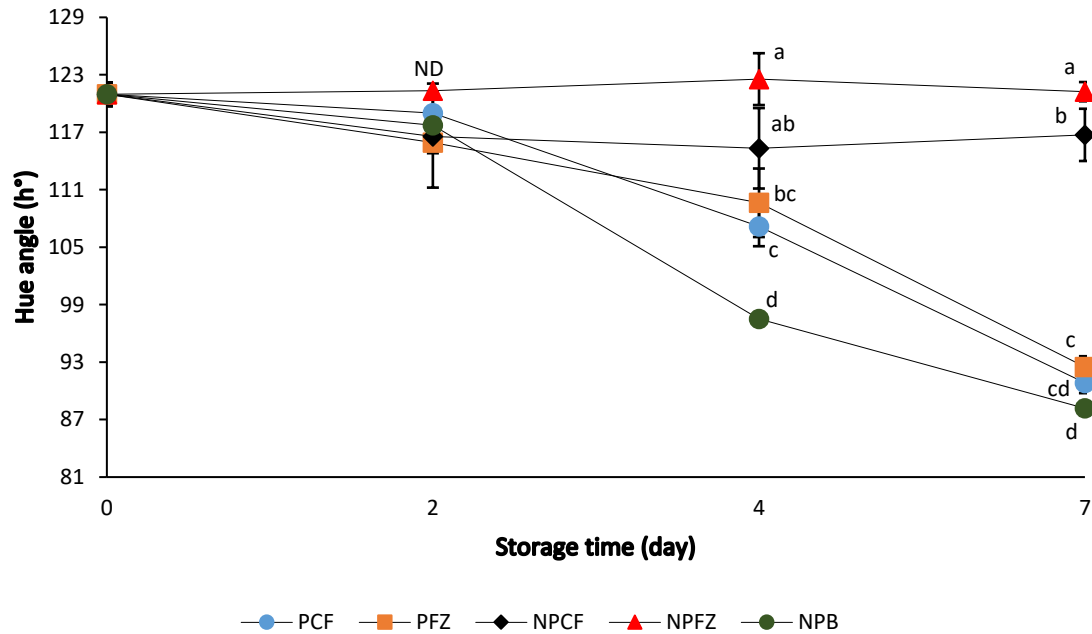
^{a,b} Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

ND: no difference.

Figure 5 shows the change of hue value of the broccoli florets during storage time. The best packaging was the NPFZ followed by NPFZ because they kept the hue value constant during storage time. The florets packaged in PCF, PFZ and NPB films showed yellowing from the fourth day of storage, and this color change was caused by chlorophyll loss (TIAN et al., 1996). Similar hue values were reported by Ren et al. (2006), that packaged broccoli in high-density polyethylene film and stored at 0, 5 and 10 °C. Probably the oxygen and ethylene content inside the NPFZ packaging was lower because of the absence of perforation and the zeolite that scavenged the ethylene, consequently, reducing the broccoli metabolism.

The color was measured until day 7 of storage because some packages did not withstand the low temperature and high relative humidity. Apparently, the broccoli had the potential for a longer shelf life. All the treatments did not show any fermentative process during storage time.

Figure 5 – Hue value of the broccoli florets during storage time at 12 °C.



PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli

a,b Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

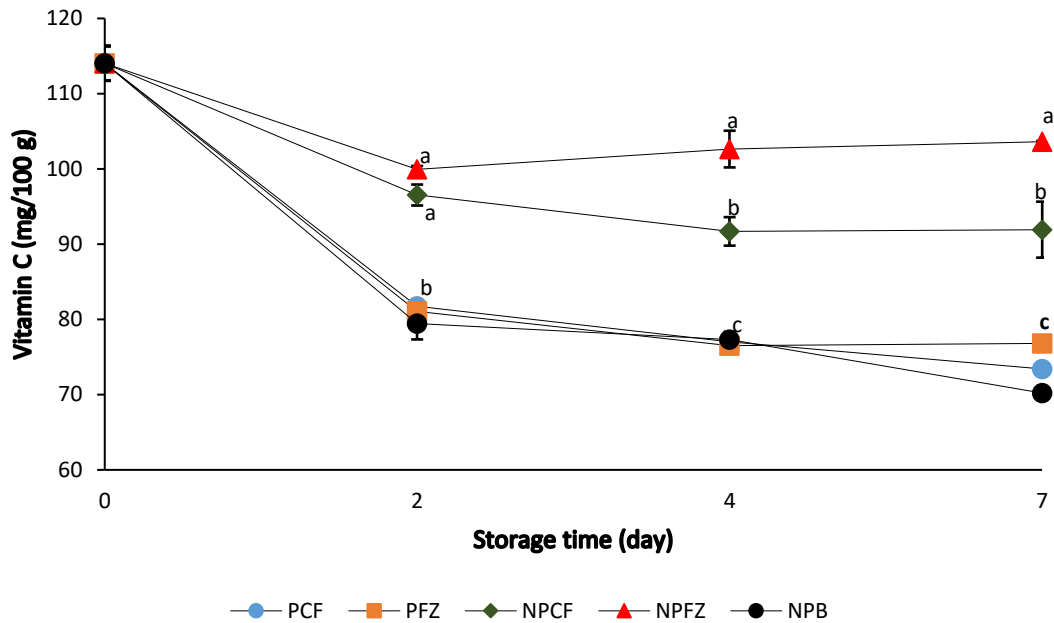
ND: no difference.

3.2.2 Vitamin C content

The vitamin C content of the broccoli florets decreased during the storage time (Figure 6). Broccoli florets packaged in NPFZ films showed higher retention of vitamin C during the storage time, due to the lower broccoli metabolism, as previously discussed.

Nath et al. (2011) reported a similar behavior of vitamin C loss for broccoli florets, using plastic trays and microperforated polypropylene as packaging and storage at 15 and 4 °C. Yamashita et al. (2006) also reported a decrease in vitamin C content using polypropylene as packaging and 1-methylcyclopropene as an active compound for broccoli florets stored at 12 °C. All the treatments without perforations, PCF, PFZ, and NPB, showed a similar behavior according to Tukey test ($p \leq 0.05$).

Figure 6 – Vitamin C content of the broccoli florets during storage time at 12 °C.



PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli

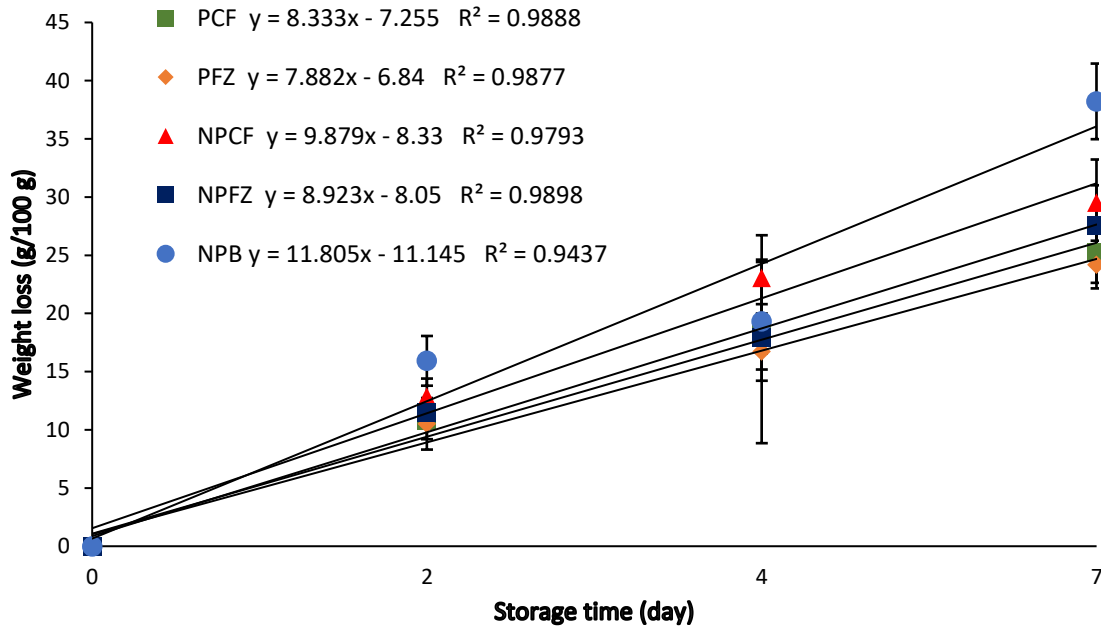
^{a,b} Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

3.2.3 Weight loss of broccoli florets during the storage

In general, the weight loss of broccolis increased during the storage time at 12° C and showed zero-order kinetics (Figure 7). The broccoli florets without packaging (NPB) had the higher weight loss rate (11.81% day⁻¹), followed by those packaged in films without perforations NPCF and NPFZ (9.88 and 8.92% day⁻¹, respectively) and packages with perforations PCF and PFZ (8.33 and 7.88% day⁻¹, respectively), i.e. the packaging reduced the weight loss of broccoli florets.

Similar results were reported by Jacobsson et al. (2004), using OPP, LDPE, and PVC as packaging, and the broccoli without packaging lost more weight during the storage time. Also, other authors reported a minimum weight loss of broccoli stored in micro-perforated polypropylene at 4 °C (NATH et al., 2011).

Figure 7 – Weight loss of the broccoli florets during storage time at 12 °C.

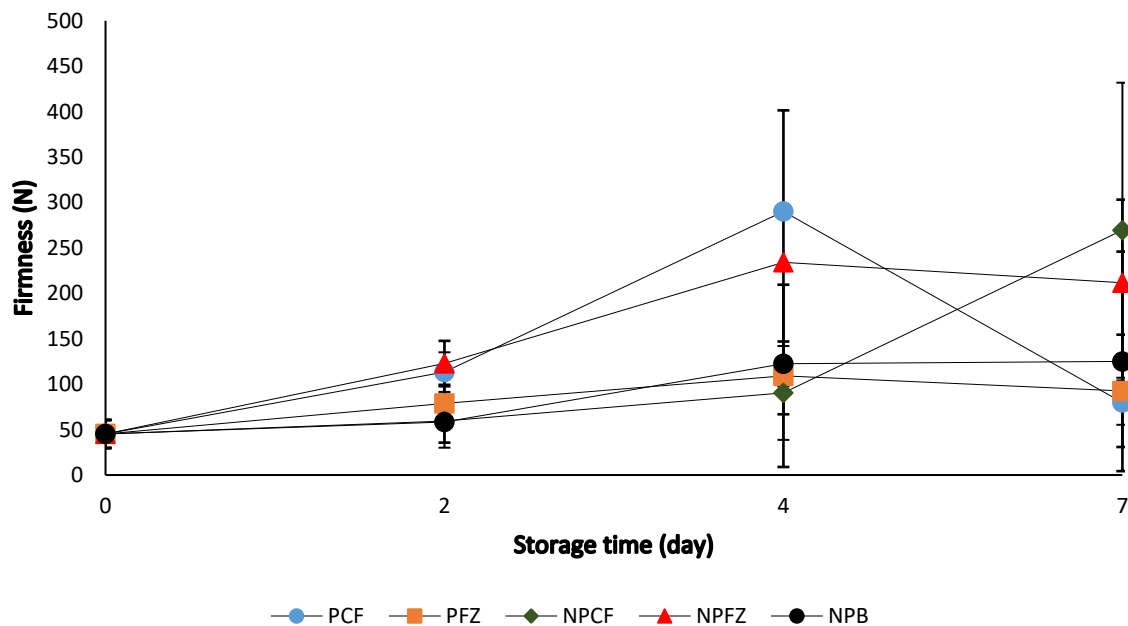


PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli
a,b Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

3.2.4 Broccoli florets firmness

The broccoli florets firmness varied from 45.18 to 290.12 N during the storage time and did not have a defined behavior, probably because of the non-uniformity of the broccoli florets.

Figure 8 – Firmness of the broccolis during storage time at 12 °C.



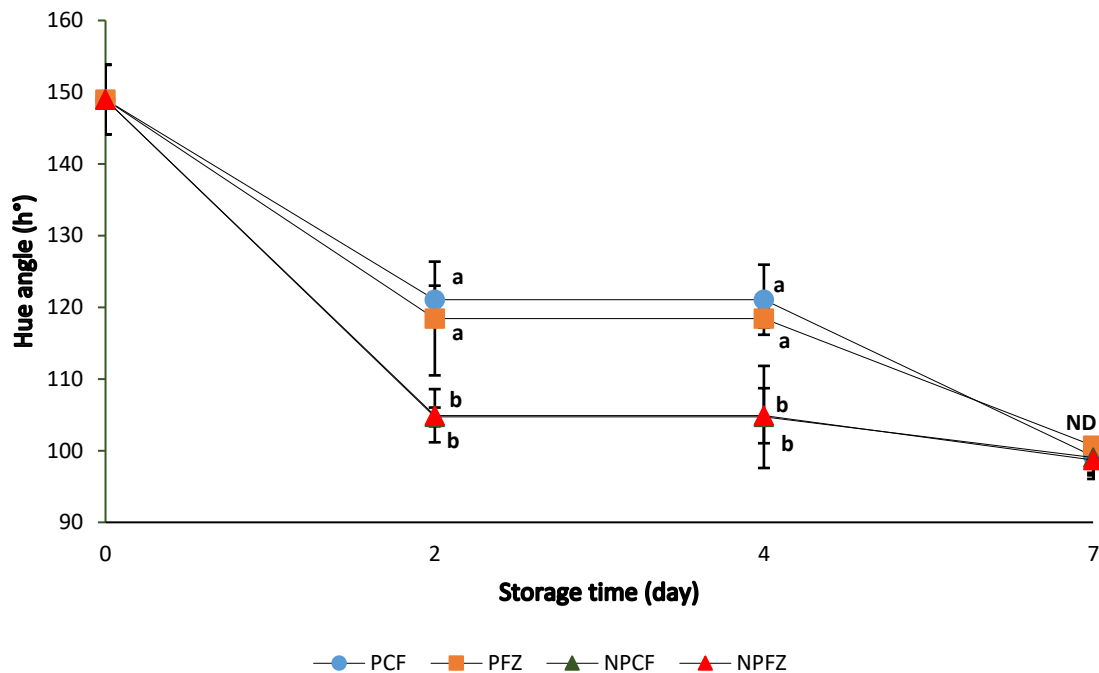
PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli
^{a,b} Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).

3.2.5 Color of senescence indicator labels (SIL)

The hue value of the senescence indicator labels (SIL) changed during the storage time at 12 °C (Figure 8), and the color of the SIL in this study changed from dark green to light yellow during the storage.

The hue value of the SIL in non-perforated packaging (NPCF and NPFZ) was lower than in perforated ones (PCF and PFZ) during the storage time due to the higher concentration of CO₂ inside the non-perforated packaging because the absence of perforation that reduced the gas exchange with the environment.

Figure 9 – Hue value of the senescence indicator labels during storage time at 12 °C.



PCF - perforated control films, PFZ - perforated film with zeolite, NPCF - non-perforated control films, NPFZ - non-perforated films with zeolite, NPB - non-packed broccoli
^{a,b} Different letters on the same day indicate significant differences (Tukey test $p \leq 0.05$).
 ND: no difference.

The SIL of the treatments NPCF and NPFZ showed a color change from dark green to yellow. The reason for the previous behavior is due to the dissolution of CO₂ in the SIL forming carbonic acid in the presence of moisture. Carbonic acid is diprotic, having two hydrogen atoms which may dissociate from the parent molecule, forming hydrogen ions (H⁺) and bicarbonate ions (HCO³⁻). A hydrogen ion binds to a

water molecule to form a hydronium ion. The color change in the SIL is due to the combination of the hydronium ions with the basic form (In^-) of the indicator label, resulting in an acid form (HIn^+) (NOPWINYUWONG; TREVANICH; SUPPAKUL, 2010).

A similar study has been reported by Niponsak et al. (2016) reported presence of volatile compounds produced by the Thai fruit using indicator labels of cassava starch produced by casting technique.

The broccoli florets packaged in non-perforated packaging did not show a noticeable color change probably due to their lower metabolism, as previously discussed.

4 CONCLUSIONS

Active packaging with zeolite was efficient to maintain the color, vitamin C and weight loss of broccolis.

The results presented in this study indicated that the ripeness indicator labels were able to detect CO_2 in packages without perforations. These RILs can be used as indicators of the alteration of atmosphere by presence of CO_2 .

5 ACKNOWLEDGEMENTS

The authors thanks PEC-PG (Programa Estudante Convênio-Pós Graduação) and CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) for financial support given to this work.

REFERENCES

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) E-96-95. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Material. **Annual book of American standard testing methods**: Philadelphia ASTM, 1996a.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) D882-91. Standard Test Methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. **Annual book of American standard testing methods**: Philadelphia ASTM, 1996b.

BELIBI, P. C.; DAOU, T. J.; NDJAKA, J. M. B.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; NSOM, B.; DURAND, B. Tensile and water barrier properties of cassava starch composite films

reinforced by synthetic zeolite and beidellite. **Journal of Food Engineering**, v. 115, n. 3, p. 339-346, 2013.

BENASSI, M. D. T., ANTUNES, A. J. A comparison of metaphosphoric and oxalic acids as extractants solutions for the determination of vitamin C in selected vegetables. **Arquivos de biologia e tecnologia**, v. 31, n. 4, p. 507 - 513, 1988.

BILCK, A. P; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. Biodegradable mulch films for strawberry production. **Polymer Testing**, v. 29, p. 471 – 476, 2010.

BRECHT, J. K.; RITENOUR, M. A.; HAARD, N. F.; CHISM, G. W. Postharvest Physiology of Edible Plant Tissues. In: DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. **Fennema's Food Chemistry**. 4. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2008. p. 975-1049.

JACOBSSON, A.; NIELSEN, T.; SJÖHOLM, I.; WENDIN, K. Influence of packaging material and storage condition on the sensory quality of broccoli. **Food Quality and Preference**, v. 15, n. 4, p. 301-310, 2004.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T.; SELKE, S. E.; HARTE, B. R.; HINRICHSEN, G. Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites: An Introduction. In: MONHANTY, A. K.; MISRA, M.; DRZAL, L. T. **Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. p. 1-100.

NATH, A.; BAGCHI, B.; MISRA, L. K.; DEKA, B. C. Changes in post-harvest phytochemical qualities of broccoli florets during ambient and refrigerated storage. **Food Chemistry**, v. 127, n. 4, p. 1510-1514, 2011.

NIPONSAK, A.; LAOHAKUNJIT, N.; KERDCHOECHUEN, O.; WONGSAWADEE, P. Development of smart colourimetric starch-based indicator for liberated volatiles during durian ripeness. **Food Research International**, v. 89, p. 365-372, 2016.

NOPWINYUWONG, A.; TREVANICH, S.; SUPPAKUL, P. Development of a novel colorimetric indicator label for monitoring freshness of intermediate-moisture dessert spoilage. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 1126-1132, 2010.

OLIVATO, J. B.; MARINI, J.; YAMASHITA, F.; POLLET, E.; GROSSMANN, M. V. E.; AVÉROUS, L. Sepiolite as a promising nanoclay for nano-biocomposites based on starch and biodegradable polyester. **Materials Science and Engineering: C**, v. 70, p. 296-302, 2017.

REN, K.; TU, K.; PAN, L.; CHEN, Y. Kinetic modelings of broccoli color changes during chilled storage. **Journal of food processing and preservation**, v. 30, n. 2, p. 180-193, 2006.

ROONEY, M. L. Introduction to active food packaging technologies. In: HAN, J. H. **Innovations in Food Packaging**. Oxford, UK: Elsevier Academic, 2005. p. 63-79.

TIAN, M. S.; WOOLF, A. B.; BOWEN, J. H.; FERGUSON, I. B. Changes in color and chlorophyll fluorescence of broccoli florets following hot water treatment. **Journal of the American Society for Horticultural Science**, v. 121, n. 2, p. 310-313, 1996.

YAM, K. L.; TAKHISTOV, P. T.; MILTZ, J. Intelligent Packaging: Concepts and applications. **Journal of Food Science**, v. 70, p. 1-9, 2005.

YAMASHITA, F.; MATIAS, A. N.; GROSSMANN, M. V. E.; ROBERTO, S. R.; BENASSI, M. D. T. Active packaging for fresh-cut broccoli using 1-methylcyclopropene in biodegradable sachet. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 27, n. 4, p. 581-586, 2006.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES GERAIS

Foi possível produzir por extrusão sopro-balão embalagens ativas biodegradáveis elaborados com amido de mandioca, poli (adipato co-tereftalato de butileno), glicerol e zeólita. Os materiais, dependendo da formulação, apresentaram características adequadas de processabilidade, manuseabilidade, propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água. Formulações com maiores concentrações de zeólita (2% p/p) PBAT foram mais rígidos e tiveram uma baixa processabilidade durante a extrusão. A embalagem ativa biodegradável teve efeito quando foi aplicado em brócolis, manteve a cor, teor de vitamina C e perda de peso durante o tempo de armazenamento. Entretanto, esta embalagem quando foi aplicada em bananas, não teve o efeito esperado. Necessita-se uma embalagem mais resistente a umidade para o armazenamento dos brócolis. Em ambos experimentos, com brócolis e bananas, a etiqueta indicadora mudou de cor durante o tempo de armazenamento, porém não foi acorde os estádios de maturação.

ANEXO A – Laudo técnico zeólita Watercel ZF


Watercel ZF
Ficha Técnica

02/02/2016

1. O que é Watercel ZF

WATERCEL ZF é um meio filtrante derivado de zeólitas naturais, desenvolvido para a remoção de ferro e manganês. Pode ser utilizado em tratamento de água para consumo humano e efluentes industriais.

2. Características físicas

Ponto de fusão	1.300 °C
Densidade aparente	0,98 g/cm ³
Cor	Marrom escuro
Granulometria	0,4 a 1,0 mm

3. Composição química

Composição principal:	SiO ₂ , Al ₂ O ₃
Outros componentes:	Fe ₂ O ₃ , CaO, K ₂ O, Na ₂ O, MgO,...

4. Recomendações para aplicação

Taxa de filtração:	10 a 15 m ³ /m ² .h
Taxa de retrolavagem:	25 a 35 m ³ /m ² .h
Expansão no filtro:	20 a 30 %
pH:	≥ 6,8 para ferro; ≥ 8,5 para manganês
Densidade:	0,98 kg/L (g/cm ³)
Suporte do leito:	Utilizar Watercel ZN de granulometria 1,0 – 3,0 mm ou 3,0 – 8,0 mm

Watercel ZF

Ficha Técnica

02/02/2016

5. Dimensionamento do Produto

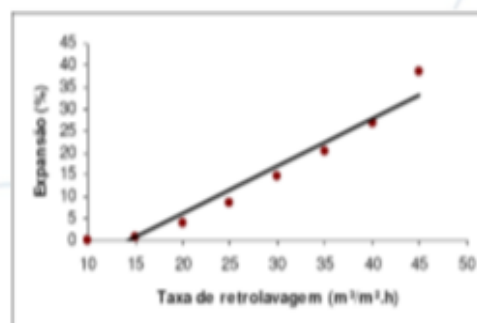
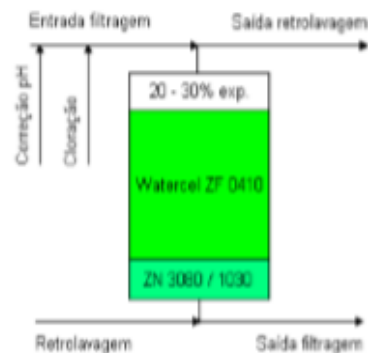
Utilizar o produto para remover concentrações de até:

- ◆ 6,0 ppm de ferro.
- ◆ 2,0 ppm de manganês.

Para teores de ferro e manganês superiores a 6,0 e 2,0 ppm respectivamente, realizar decantação antes do processo de filtração.

Recomenda-se colocar entre 70 – 100 kg de Watercel ZF por cada m³/h de vazão. A proporção de aplicação do produto depende da concentração de ferro e manganês na água de entrada.

6. Esquema de montagem do filtro e taxas de retrolavagem





Watercel ZF

Ficha Técnica

02/02/2016

7. Manutenção

Aplicar cloro antes do filtro, mantendo um residual de cloro livre de 1,0 a 2,0 ppm.

A primeira retrolavagem deve ser feita até a água sair cristalina.

Realizar retrolavagens freqüentes para não perder eficiência no filtro (no mínimo 1 vez ao dia).

Atenção: Usar cloro nas formas de gás, hipoclorito de sódio ou hipoclorito de cálcio. Como alternativa ao cloro pode-se aplicar ozônio, peróxido de hidrogênio, ultravioleta ou permanganato de potássio.

8. Benefícios

- Facilidade de retrolavagem devido à baixa densidade e possibilidade de uso da água de alimentação.
- Menor perda de carga devido à alta porosidade.
- Alta capacidade de adsorção de ferro e manganês.
- Alta seletividade dos íons de ferro e manganês.

9. Fornecimento

Sacos de 25 kg.