



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA**  
**FACULDADE DE FARMÁCIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE ALIMENTOS**

LORENA SILVA PINHO

**INFLUÊNCIA DA EMBALAGEM NA MANUTENÇÃO DA ESTABILIDADE E**  
**AUTENTICIDADE DA FARINHA DE MANDIOCA COPIOBA**

SALVADOR – BAHIA

2016

LORENA SILVA PINHO

**INFLUÊNCIA DA EMBALAGEM NA MANUTENÇÃO DA ESTABILIDADE E  
AUTENTICIDADE DA FARINHA DE MANDIOCA COPIOBA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós -Graduação em Ciências de Alimentos, da Faculdade de Farmácia, da Universidade Federal da Bahia, para obtenção do título de mestre.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Janice Izabel Druzian.

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Andrea Limoeiro Carvalho.

SALVADOR – BAHIA

2016

Sistema de Bibliotecas - UFBA

Pinho, Lorena Silva.

Influência da embalagem na manutenção da estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca copioba / Lorena Silva Pinho. - 2016.

73 f.: il.

Orientadora: Profª. Drª. Janice Izabel Druzian.

Co-orientadora: Profª. Drª. Andréa Limoeiro Carvalho.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador,

## TERMO DE APROVAÇÃO

LORENA SILVA PINHO

### INFLUÊNCIA DA EMBALAGEM NA MANUTENÇÃO DA ESTABILIDADE E AUTENTICIDADE DA FARINHA DE MANDIOCA COPIOBA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos (nível Mestrado Acadêmico) da Faculdade de Farmácia da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Ciência de Alimentos.

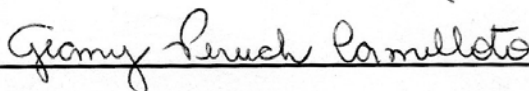
Aprovada em 30 de março de 2016.

#### BANCA EXAMINADORA



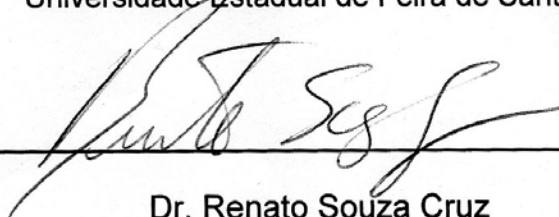
---

Dr.ª. Janice Izabel Druzian  
Universidade Federal da Bahia  
Orientadora



---

Dr.ª. Geany Peruch Camilloto  
Universidade Estadual de Feira de Santana



---

Dr. Renato Souza Cruz  
Universidade Estadual de Feira de Santana

**Dedico**

Aos meus pais.

## **Agradecimentos**

Agradeço a Deus, pelo dom da vida e pelas experiências concedidas.

Aos meus pais, Grácia e Cezar, meu irmão, Guilardo, e minhas tias, Mara e Mila, por sempre acreditarem em mim e me apoiarem em todos os momentos difíceis.

À Daniel, pela força, que me impulsionou a seguir em frente diante das adversidades.

Aos grandes amigos, Tábata, Carolina, Denilson e Túlio, pela verdadeira amizade.

À professora Janice, pela orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À professora Andrea, pelos valiosos ensinamentos e pela paciência.

À professora Alaíse, sempre presente e disposta a ajudar.

Aos amigos do Lapesca, pelo companheirismo e cumplicidade, todos os dias, em todas as situações.

À Paulo Brasileiro, pela competência e boa vontade diante dos problemas.

Aos funcionários da Faculdade de Farmácia, por proporcionarem o ambiente favorável ao trabalho.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia, pela bolsa concedida.

**“Devemos formular metas nítidas, definidas, específicas e claras. Rezar por elas, dar-lhes nosso esforço e imaginação.”**

**Norman Vincent Peale**

## Resumo

A farinha de mandioca Copioba tradicionalmente produzida no Vale do Copioba – Bahia, tem qualidade diferenciada, grande notoriedade e potencial para uma Indicação Geográfica (IG). Entretanto, a possibilidade da IG é comprometida pela ausência de uma embalagem, uma vez que o produto é comercializado principalmente a granel. O presente estudo avaliou o efeito de embalagens de diferentes materiais, tais como polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e polipropileno biorientado metalizado (PPBM) na manutenção da estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba, tradicionalmente produzida no Vale do Copioba, Bahia, Brasil. As embalagens foram caracterizadas quanto a espessura, microscopia eletrônica de varredura, permeabilidade ao vapor d'água e propriedades mecânicas. O armazenamento da farinha de mandioca Copioba nas diferentes embalagens e o controle (sem acondicionamento) ocorreu no período de 120 dias, a  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  e  $60 \pm 5\%$  UR. Para a análise da farinha, fez-se a determinação das características físico-químicas (umidade, atividade de água, pH, acidez titulável), composição de ácidos graxos, ácidos orgânicos hidrossolúveis, análise de cor, dureza e desenvolvimento microbiano (contagem de fungos e *B. cereus*). A umidade influenciou a redução da dureza da farinha somente em PEBD, PEAD e controle ( $r_s = -0,90$ ,  $-0,90$ , e  $-0,98$ , respectivamente). A variação da cor possivelmente estaria associada a degradação de carotenóides e reação de Maillard. As concentrações dos ácidos graxos individuais (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3) sofreram reduções em 60 dias de armazenamento e três comportamentos diferentes dependendo do tipo da embalagem em 120 dias. O desenvolvimento de bolores e leveduras foi mais acentuado na farinha acondicionada em PEBD e PEAD (2 a 4 log UFC·g<sup>-1</sup>), e de *B. cereus* foi menor em PEAD, PP e PPBM (<1 a 2,30 log UFC·g<sup>-1</sup>). A farinha não embalada sofreu alterações mais acentuadas, com maiores correlações entre os parâmetros avaliados ( $r_s \geq 0,87$  e  $p < 0,05$ ). Os materiais que apresentaram melhor desempenho foram PP e PPBM. Estes minimizaram os efeitos do tempo de armazenamento da farinha de mandioca Copioba, aumentando a estabilidade e mantendo a autenticidade do produto.

**Palavras-chave: Farinha de Mandioca. Indicação Geográfica. Acondicionamento. Armazenamento.**



## Abstract

Copioba Cassava Flour traditionally produced in *Vale do Copioba* - Bahia has differentiated quality, high profile and potential for a Geographical Indication (GI). However, the possibility of GI is compromised by the absence of a pack, once the product is primarily sold in bulk. This study evaluated the effect of different packaging materials, such as low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), and metallized biaxially oriented polypropylene (metallized BOPP) in maintaining stability and authenticity of Copioba cassava flour, traditionally produced in *Vale do Copioba*, Bahia, Brazil. The packages were characterized as thick scanning electron microscopy, permeability to water vapor and mechanical properties. Storage of Copioba cassava flour in different packages and control (without packaging) occurred in 120 days,  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  and  $60 \pm 5\%$  RH. For the analysis of flour, it was made the determination of the physico-chemical characteristics (moisture, water activity, pH, titratable acidity), the composition of fatty acids, water soluble organic acids, color, hardness and microbiological (fungi and *B. cereus* count) analysis. The moisture influences the reduction of the flour hardness only LDPE, HDPE and control ( $r_s = -0.90$ ,  $-0.90$ , and  $-0.98$ , respectively). The color change was probably associated degradation of carotenoids and Maillard reaction. The concentrations of the individual fatty acids (C16: 0, C18: 0, C18: 1, C18: 2 and C18: 3) have been reduced in 60 days of storage and three different behaviors depending on the type of packaging for 120 days. The growth of molds and yeasts was stronger flour from wrapped in LDPE and HDPE (2 to 4 log CFU. g<sup>-1</sup>) and *B. cereus* was less HDPE, PP and PPBM (<1 to 2.30 log CFU. g<sup>-1</sup>). The unpacked flour suffered more changes, with higher correlations between the parameters evaluated ( $r_s \geq 0.87$  and  $p < 0.05$ ). Materials with better performance were PP and metallized BOPP. Such containers minimize the effects of storage time Copioba cassava flour, increasing stability and keeping authenticity of product.

**Keywords: Cassava Flour. Geographical Indication. Packaging. Storage.**

## Lista de Ilustrações

### Capítulo I

Figura 1. Variações na estrutura molecular do polipropileno (A) Atático, (B) Sindiotático, (C) Isotático.....25

### Capítulo II

Figura 1. Micrografias pontuais de danos nos filmes utilizados como embalagem da farinha de mandioca Copioba.....42

Figura 2. Modelos ajustados para os dados experimentais de (a) Umidade, (b)  $A_w$  e (c) Dureza da farinha de mandioca Copioba.....44

Figura 3. Modelos ajustados dos parâmetros colorimétricos da farinha de mandioca Copioba acondicionada em diferentes embalagens durante armazenamento; (a) Coordenada  $L^*$ , (b) Coordenada  $a^*$ , (c) Coordenada  $b^*$ .....51

## Lista de Tabelas

### Capítulo II

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1. Caracterização das propriedades mecânica e permeabilidade ao vapor d'água dos materiais comerciais utilizados para embalar a farinha de mandioca Copioba ..... | 43 |
| Tabela 2. Equações ( $y=A+Bx+Cx^2$ ) e coeficientes de determinação dos modelos de regressão da Umidade, $A_w$ e Dureza.....   | 45 |
| Tabela 3. Teste de médias entre os parâmetros físico-químicos da farinha de mandioca Copioba.....  | 47 |
| Tabela 4. Equações ( $y=A+Bx+Cx^2$ ) e coeficientes de determinação dos modelos de regressão das coordenadas $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ .....                                 | 51 |
| Tabela 5. Teste de médias entre as coordenadas $L^*$ , $a^*$ e $b^*$ da farinha de mandioca Copioba.....   | 53 |
| Tabela 6. Efeito das diferentes embalagens na variação dos ácidos graxos (mg/g) da farinha de mandioca Copioba.....  | 55 |
| Tabela 7. Monitoramento do crescimento microbiano da farinha de mandioca Copioba acondicionada em diferentes embalagens durante armazenamento.....                       | 58 |
| Tabela 8. Equações das retas das curvas de calibração empregadas para a quantificação dos ácidos orgânicos da farinha de mandioca Copioba.....                           | 60 |
| Tabela 9. Composição de ácidos orgânicos hidrossolúveis na farinha de mandioca Copioba não acondicionada (controle) e acondicionada (PPBM).<br>.....                     | 61 |
| Tabela 10. Valores do coeficiente de correlação de Spearman para a interdependência entre os parâmetros avaliados da farinha de mandioca Copioba.....                    | 65 |

## Sumário

|            |   |            |
|------------|---|------------|
| <b>1</b>   | <b>Introdução</b> .....   | <b>101</b> |
| <b>2</b>   | <b>Objetivos</b> .....  | <b>13</b>  |
| <b>2.1</b> | <b>Objetivos Gerais</b> .....   | <b>13</b>  |
| <b>2.2</b> | <b>Objetivos Específicos</b> .....  | <b>13</b>  |
| <br>       |   |            |
|            | <b>Capítulo I</b> .....   | <b>14</b>  |
|            | <b>Revisão Bibliográfica</b> .....  | <b>14</b>  |
| <b>1.</b>  | <b>Revisão Bibliográfica</b> .....  | <b>15</b>  |
| <b>1.1</b> | <b>Mandioca: histórico e composição</b> .....   | <b>15</b>  |
| <b>1.2</b> | <b>O processamento da farinha de mandioca</b> .....   | <b>16</b>  |
| <b>1.3</b> | <b>Vale do Copioba e a produção da farinha de mandioca Copioba</b> .....  | <b>19</b>  |
| <b>1.4</b> | <b>Indicação Geográfica (IG): proteção à autenticidade</b> .....  | <b>20</b>  |
| <b>1.5</b> | <b>Embalagens para o acondicionamento da farinha</b> .....  | <b>22</b>  |
|            | <b>Referências</b> .....  | <b>27</b>  |
| <br>       |   |            |
|            | <b>Capítulo II</b> .....  | <b>33</b>  |
|            | <b>Influência da embalagem na manutenção da estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba</b> ..... | <b>33</b>  |
| <b>1</b>   | <b>Introdução</b> .....   | <b>35</b>  |
| <b>2</b>   | <b>Material e Métodos</b> .....   | <b>36</b>  |
| <b>3</b>   | <b>Resultados e Discussão</b> .....   | <b>41</b>  |
|            | <b>Conclusão</b> .....  | <b>66</b>  |
|            | <b>Agradecimentos</b> .....   | <b>66</b>  |
|            | <b>Referências</b> .....  | <b>67</b>  |

## 1. Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é hoje uma das mais importantes culturas de subsistência tropical do mundo e apresenta notável adaptação a solos deficientes em nutrientes. Esta planta é cultivada em aproximadamente 100 países, onde a Nigéria ocupa a primeira posição na produção mundial com mais de 42,5 milhões de toneladas e o Brasil ocupa a segunda, com produção superior a 24,5 milhões de toneladas (FAO, 2013).

A mandioca é cultivada em todos os estados brasileiros, e as regiões Norte e Nordeste destacam-se como as maiores consumidoras da raiz e produtos derivados. Neste contexto, destaca-se a farinha como o principal derivado da mandioca presente na dieta alimentar dos brasileiros (FAO, 2013).

No Nordeste, o destino final das raízes de mandioca é, geralmente, a produção de farinha de mesa ou seca (cerca de 70%) envolvendo agricultores familiares com processamento em “Casas de Farinha”. Este é considerado um alimento essencialmente energético em função do baixo teor de proteína e elevado teor de carboidratos (NUNES, 1991; SOUZA et al., 2008).

A região do Recôncavo Baiano, no estado da Bahia, é importante produtora de mandioca, desde o início do século XIX. Dentre os municípios que integram essa região, os do Vale do Copioba se destacam ainda mais pela significativa produção de farinha de excelência, cujas características são resultantes de um processo diferenciado e característico deste Vale, que atualmente disseminou-se por todo o Recôncavo (DRUZIAN et al., 2012).

Grande parte da produção de farinha comercializada na região é oriunda de Casas de Farinha, cujo processo de fabricação é, fundamentalmente, artesanal. Algumas introduziram equipamentos, mas muitas ainda utilizam o sistema rudimentar. Esses sistemas artesanais são muito valiosos no sentido de manter a originalidade e os aspectos sensoriais da farinha produzida (RAMOS, 2007).

Com a tendência de identificar e proteger as regiões responsáveis pelo desenvolvimento de um produto com notoriedade, a farinha de mandioca Copioba, produzida no Recôncavo Baiano e no Vale do Copioba é um produto com potencial para concessão de Indicação Geográfica (IG). Para isso, alguns procedimentos devem ser estabelecidos quanto ao processo produtivo da farinha, bem como a inocuidade das suas condições e embalagens para o acondicionamento adequado. A importância

desta concessão está na valorização do produto que possui alta aceitação junto ao consumidor, justificando seu reconhecimento, (DRUZIAN et al., 2012).

Apesar da notoriedade e do papel de referência de qualidade da farinha, conhecida como Copioba, na cadeia de distribuição, enfrenta-se problemas de fraudes e estabilidade, principalmente devido a comercialização a granel (sem embalagem) da farinha. Isso reduz a rentabilidade e, sobretudo, descaracteriza o produto.

O acondicionamento apropriado é, sobretudo, um meio de proteger os alimentos da proliferação de micro-organismos, assim como garantir sua estabilidade. Nesse sentido, a escolha dos materiais para a embalagem depende da natureza do produto, condições de armazenamento (temperatura, umidade) e sua manipulação (DAMAROLA et al., 2010).

Dessa forma, o acondicionamento torna-se um dos aspectos importantes para a manutenção da qualidade da farinha de mandioca Copioba e ampliação do mercado consumidor. Além disso, a embalagem permitirá a representação gráfica da IG no rótulo, e conseqüentemente a identificação pelo consumidor da origem geográfica do produto, agregando valor, uma vez que permite a devida identificação da originalidade e garantia de qualidade, evitando fraudes (DRUZIAN et al., 2012).

Uma variedade de embalagens, de diferentes materiais, são usados para proteger e prolongar consideravelmente a vida útil dos alimentos. Alguns destes, são as poliolefinas, tais como: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e polipropileno biorientado metalizado (PPBM). A capacidade de barreira varia entre esses polímeros e portanto, eles são adequados para usos diversos (A. M´ARQUEZ-CASTILLO; R.L. VIDAL-QUINTANAR, 2011).

Dessa forma, pretende-se avaliar a estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba, tradicionalmente produzida no Vale do Copioba, Bahia, Brasil, acondicionada em embalagens de diferentes materiais – PEBD, PEAD, PP, PPBM- durante o armazenamento.

## **2 Objetivos**

### **2.1 Objetivos Gerais**

- Contribuir com relação a parâmetros que favoreçam a maior estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba, avaliando a influência de diferentes embalagens comerciais de poliolefinas durante o armazenamento, agregando valor a cadeia de produção, através da especificação de Indicação Geográfica na rotulagem do produto.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- Avaliar os parâmetros físicos, químicos e microbiológicos da farinha de mandioca Copioba durante o armazenamento;
- Identificar a melhor embalagem para acondicionar a farinha de Copioba, considerando todos os fatores associados às condições de armazenamento, correlacionando com as propriedades dos materiais das embalagens.

## **Capítulo I**

---

### **Revisão Bibliográfica**



## 1. Revisão Bibliográfica

### 1.1 Mandioca: histórico e composição

A mandioca cujo nome científico é *Manihot esculenta* Crantz, é uma planta originária das regiões neotropicais da América do Sul, com mais de 1.200 espécies, cujas cores variam entre branco, amarelo e rosa. A sua alta heterozigosidade, favorecida pelos cruzamentos naturais intra-específicos e propagação vegetativa, resultou em um grande número de variedades com diferentes características morfológicas, permitindo adaptação às diversas condições de clima e solo, bem como resistência e tolerância a pragas e doenças (LORENZI, 2003).

A mandioca emigrou após o descobrimento da América, para África e Ásia, onde constitui hoje extensas áreas de cultivo destinadas a alimentação e produção industrial. Neste âmbito, a raiz é uma das poucas fontes de carboidratos, vitaminas (A, B1, B2, B6 e C) e sais minerais a disposição da população mais carente. Acerca disso, Doporto et al. (2012) relatam que seu cultivo é relevante, sobretudo, em áreas onde os recursos são mais escassos, colocando-se como principal planta de subsistência em países subdesenvolvidos (LATIF; MÜLLER, 2014). Barbosa et al. (2007) e Hue et al. (2010) relatam ainda que pelo seu conteúdo de proteínas nas folhas e alto teor de nutrientes digestíveis, a importância dessa planta vem aumentando também na alimentação animal.

As raízes e as folhas são as estruturas mais nutritivas da mandioca, nas quais se destacam os teores de cálcio, ferro, potássio, magnésio, cobre, zinco e manganês, além de apresentar um elevado coeficiente de digestibilidade (DIAS, 2006; SOUZA et al., 2008; MONTAGNAC et al., 2009; SILVA, et al., 2010). Em média, sua composição química é de 60 a 65% de umidade; 21 a 33% de amido; 1,0 a 1,73% de proteínas; 0,7 a 1,06% de fibras; 0,6 a 2,0% de cinzas e 0,1 a 0,3% de lipídios (SANTOS et al., 2004; SILVA et al., 2008; MONTAGNAC et al., 2009).

Estudos indicam que o teor de nutrientes da mandioca varia com as condições climáticas da região em que a planta se desenvolve, a variedade, o teor de nitrogênio no solo, a idade da planta e a época de colheita (BUTOLO, 2002; ALVES et al., 2008).

A sabedoria popular tem transmitido através de gerações, a diferença entre dois grupos genéricos de variedades: as mandiocas bravas, cuja concentração de cianogênicos a tornam altamente tóxicas para o consumo humano ou animal; e as

mandiocas doces ou mansas, cujo potencial cianogênico é baixo e são conhecidas como “variedades de mesa”. Esta diferenciação é corroborada pela pesquisa dos cultivares conhecidos da planta, que diferem em termos de forma, tamanho, coloração e composição (PEREIRA; PINTO, 1962; PEREIRA et al., 1965).

As raízes de mandioca com elevado teor de HCN possuem sabor amargo e são destinadas, quando para fins alimentares, para a produção de farinha e fécula, enquanto as com baixo conteúdo desse ácido (abaixo de 50 mg/kg de polpa de raízes frescas) são preparadas domesticamente fritas ou cozidas (MENDONÇA et al., 2003). As mandiocas mansas não são utilizadas na fabricação de farinhas, pois originam um produto com sabor adocicado, de pouca aceitação no mercado. Entretanto, como a secagem elimina o ácido por volatilização o processamento pode ser empregado utilizando as diferentes variedades, para obtenção de um alimento seguro (MATTOS; CARDOSO, 2003).

A versatilidade do uso e aplicações da mandioca, com obtenção de seus produtos e subprodutos propiciam um amplo espectro mercadológico mundial para consumo humano (LIMA et al., 2007). A farinha de mandioca é um dos produtos mais importantes obtidos a partir da raiz, embora não seja valorizado, apresentando variabilidade em função das diferentes cultivares e do processamento (SOUZA et al., 2008).

Carvalho et al. (2009) descrevem, que embora seja uma planta rústica e que seu cultivo apresente muitas vantagens, a produtividade da mandioca encontra-se muito abaixo do potencial. As causas dessa baixa produtividade podem estar atribuídas ao manejo inadequado da cultura e ao uso de material de plantio de baixa qualidade.

## **1.2 O processamento da farinha de mandioca**

O termo “farinha” foi atribuído no século XVI pelos primeiros exploradores europeus a um produto encontrado no litoral brasileiro entre os índios Tupinambá (GÂNDAVO, 1980; LÉRY, 1992; STADEN, 2008). Posteriormente, esse produto foi incorporado à dieta destes europeus devido às qualidades de conservação que ele apresentava nos trópicos e integrou também à alimentação dos negros escravizados, passando a compor um dos elementos de identidade da cultura alimentar brasileira (CHISTE et al., 2006; DIAS; LEONEL, 2006; CEREDA; VILPOUX, 2003).

A preparação da farinha pelos índios envolvia a trituração da mandioca e obtenção de uma massa, que era peneirada e levada ao tacho, para ser espalhada até sua secagem, em forno (CAMARGO, 2005). Ao passo que a farinha passou da qualidade de comida indígena ao *status* de alimento colonial, os portugueses introduziram as casas de farinha, as quais foram criadas a partir do aproveitamento dos equipamentos utilizados no processamento das uvas e azeitonas (MAYANARD, 2000).

Assim, a farinha foi incorporada ao sistema alimentar de indivíduos de culturas distintas (índios, inicialmente, portugueses e africanos), e por vezes opostas, o que revelou seu caráter unificador nesse âmbito histórico particular.

O processamento da farinha de mandioca, atualmente, apresenta diferentes formas que vão das mais simples, com tecnologia rudimentar e trabalho manual, como nas casas de farinha tradicionais, às mais modernas, em fábricas equipadas com tecnologia avançada, cuja produção abastece o mercado nacional (MATOS et al., 2012).

Acerca disto, Granco et al. (2005) relatam que a produção de farinha de mandioca no país tem duas estruturas importantes, divididas entre farinheiras e casas de farinha. As farinheiras são agroindústrias, constituem uma estrutura de trabalho profissional, possuindo marcas próprias. Geralmente, estas empresas estão localizadas nas regiões Sul e Sudeste. As casas de farinha, representantes do método tradicional de produção, apresentam uma estrutura baseada em trabalho familiar, em sua grande maioria, sem uniformidade e marca própria, concentrando-se nas regiões Norte e Nordeste.

Contudo, a Instrução Normativa nº 52 de 07 de novembro de 2011 da Secretaria da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (BRASIL, 2011) estabelece o padrão de identidade e qualidade (PIQ) da farinha de mandioca, determinando os parâmetros do padrão oficial de classificação da farinha de mandioca, que considera os requisitos de identidade e qualidade, a amostragem, o modo de apresentação e a marcação ou rotulagem. Entretanto, para a garantia do PIQ é fundamental que as Boas Práticas de Fabricação (BPF) estejam implantadas nos estabelecimentos fabris, tradicionais ou industrializados, visando controle das condições operacionais destinadas à garantia da elaboração de produtos seguros, desde a aquisição da matéria-prima até a exposição do produto nos pontos de comercialização.

Folegatti et al. (2005) explicam que as variedades de mandioca utilizadas como matéria-prima, a escala de produção, o grau de mecanização do processo, os tipos de equipamentos utilizados (particularmente os fornos) e o modo de operação influenciam nas características das farinhas, resultando em diferentes atributos sensoriais, que atendem às preferências dos consumidores de diferentes regiões.

Diferentes tipos de farinha de mandioca são produzidos, sendo as principais: farinha d'água (fermentada), farinha seca e farinha mista. Essa última é o resultado da mistura das duas primeiras, ou seja, da massa ralada com a fermentada. Cada um desses tipos é apresentado nas formas fina e grossa, classificado pela cor branca e amarela.

O processamento das raízes de mandioca para a elaboração da farinha compreende 9 etapas: recepção das raízes, lavagem, descascamento, ralação, prensagem, esfarelamento (desintegração), torração, peneiragem, acondicionamento e armazenamento (SANTANNA; MIRANDA, 2004; CHISTÉ et al., 2006; MATOS et al., 2012).

É importante que as etapas iniciais do processo, referentes à recepção, lavagem e descascamento da mandioca tenham início tão logo as raízes sejam colhidas, uma vez que sua deterioração começa entre 24 e 48 horas após a colheita. As raízes devem ser lavadas para eliminar a terra aderida à sua casca e evitar a presença de impurezas que prejudicam a qualidade do produto final. O descascamento elimina as fibras presentes nas cascas, as substâncias tânicas, que escurecem a farinha, e parte do ácido cianídrico que se concentra em maior proporção nas entrecasas.

O descascamento e a lavagem podem ser executados por processos manuais ou mecânicos. Pode-se, ainda, fazer a retirada de cascas remanescentes nas raízes após o processo inicial, e embora melhore qualidade do produto, nem sempre é feito nas casas de farinha.

Na ralação, com o auxílio de equipamentos específicos, a mandioca é reduzida em partículas uniformes e finas.

Na etapa de prensagem, retira-se 20 a 30% do volume da massa, por meio de compressão, em equipamento manual ou hidráulico. É um processo importante, pois economiza tempo e combustível na torração, e possibilita uma torração sem formação excessiva de grumos. O líquido extraído é chamado de “manipueira” e é altamente tóxico e poluente.

No esfarelamento, os blocos, compactados quando retirados das prensas, devem ser novamente quebrados em partículas. Esse processo pode ser realizado manualmente ou através do ralador. Em seguida, a massa é peneirada e extrai-se a “crueira” (restos de casca e fibras), frequentemente aproveitada para compor ração animal.

Para a torração, a massa é colocada, em bateladas, no forno para eliminação do excesso de água e gelatinizar parcialmente o amido. Há vários tipos de fornos para este processo, os quais modificam o resultado final e a produtividade da casa de farinha. Na torração é que se determina a cor, o sabor e a durabilidade do produto. A umidade final da farinha deve ser inferior a 13% (BRASIL, 2011).

A farinha já torrada é separada na peneiragem, de acordo com a granulação esperada, em função das exigências do mercado.

Na etapa de acondicionamento e armazenamento, a farinha é embalada em sacos de algodão de 50 kg e, normalmente, vendidas a granel (PASCOAL, 2015).

### **1.3 Vale do Copioba e a produção da farinha de mandioca Copioba**

O Vale do Copioba está localizado no Recôncavo Baiano, Brasil, cuja região é caracterizada por solos vérticos com rochas sedimentares argilosas. Os municípios que integram essa região são Nazaré, São Felipe, Maragogipe e Muniz Ferreira dentre os quais Nazaré destaca-se como grande produtor de farinha (EMBRAPA, 2003).

O município de Nazaré localiza-se no centro sul do Recôncavo, às margens do Rio Jaguaripe, a uma latitude de 13°02'06" sul e a uma longitude 39°00'52" oeste, estando a uma altitude de 39 metros, com área de 257,372 km<sup>2</sup> caracterizada como Mata Atlântica. Da região conhecida como Vale do Copioba surgiu a denominação popular “Farinha de Copioba”, designada às farinhas cuja notoriedade era associada a alta qualidade dentre os mais diversos tipos de farinhas de mandioca existentes no mercado.

O processamento da farinha de mandioca Copioba é realizado, em sua maioria, em casas de farinha de modo tradicional. No entanto, o que se observa no Vale do Copioba é um processo descontínuo, que difere da produção de farinha de mandioca comum. Na produção da farinha de mandioca Copioba, a massa triturada fica exposta por um longo período à temperatura ambiente, principalmente na etapa relativa à

prensagem, resultando em fermentação espontânea e, conseqüente, aumento da acidez do produto (BRANCO et al., 2012).

Assim, a designação de “Copioba”, passou a ser relacionada aos produtos que apresentam produção semelhante, mantendo um padrão análogo dos atributos que lhe conferem o reconhecimento, de granulação fina, cor amarelada e bem torrada, os quais se mantêm até hoje (SANTOS, 2003; MATOS et al., 2012).

Neste sentido, o uso de estratégias visando à proteção das técnicas de fabricação, como a Indicação Geográfica (IG), é fundamental para assegurar a origem e agregar valor ao produto, promovendo o desenvolvimento da base produtiva local, através da transferência de tecnologia e capacitação dos produtores (CALDAS et al., 2005). Além disso, é importante por esclarecer não só o modo de produção tradicional, mas também as condições de inocuidade do processo de produção.

A obtenção do registro de IG para a região do Vale do Copioba, portanto, trata-se de uma forma de proteger o produto, inibindo adulterações cometidas por muitos produtores e comerciantes, que vendem a farinha comum como “Farinha de Copioba” por um valor maior, descaracterizando o produto e reduzindo a rentabilidade dos produtores originais da região (VELTHEM; KALTZ, 2012).

Para isso, se faz necessário uma embalagem adequada para o acondicionamento da farinha, visto que, normalmente, esta é comercializada a granel, sendo relevante, sobretudo, a manutenção das características peculiares da farinha de mandioca Copioba durante a distribuição, comercialização e armazenamento. Além disso, para a representação gráfica da IG, uma embalagem apropriada deve ser empregada, para devida rotulagem do produto e registro do selo de proteção.

#### **1.4 Indicação Geográfica (IG): proteção à autenticidade**

O conceito de IG foi desenvolvido de forma natural, no transcurso da história, no qual produtos de determinados lugares apresentavam qualidades particulares, atribuíveis a sua origem geográfica. Essa ideia teve início na Europa, onde tradicionalmente os produtores de vinho designavam o nome do produto pelo nome da região de sua produção, em função da dependência entre as características do vinho e fatores, como o solo, clima e modo de fazer (CERDAN, 2009).

Alguns dos produtos de notável qualidade certificados e identificados como IGs são o Champagne - o vinho espumante proveniente daquela região francesa; os vinhos

tintos da região de Bordeaux (França); o presunto de Parma (Itália); os charutos cubanos e os queijos Roquefort, produzidos com leite de ovelhas (França) (NASCIMENTO et al., 2012).

No Brasil, já se encontram consagradas IGs como, por exemplo, os vinhos e espumantes do Vale dos Vinhedos (Rio Grande do Sul), a carne bovina do Pampa Gaúcho da Campanha Meridional (Rio Grande do Sul) e o camarão da Costa Negra (INPI, 2015).

No Brasil, as IGs são regulamentadas pela Lei nº 9.279/96 do Instituto Nacional da Propriedade Intelectual (INPI) e são classificadas em Indicações de Procedência (IPs) e Denominação de Origem (DO). As IPs, segundo o INPI, diferem das DOs pelo seu caráter particular e de qualidade da produção.

Na IP considera-se o nome geográfico do país, cidade, região ou localidade de seu território, que se tenha tornado conhecido como centro de extração, produção ou fabricação de determinado produto ou de prestação de determinado serviço (Artigo 177). Enquanto na DO, considera-se o nome geográfico do país, cidade, região ou localidade de seu território que designe produto ou serviço cujas qualidades ou características se devam exclusivamente ao meio geográfico, incluindo fatores naturais e humanos (Artigo 178). Assim, as IPs são instrumentos de organização local da produção, que se pretende obter para a farinha de mandioca Copioba, e as DOs são instrumentos de organização qualitativa do processo de produção (BRASIL, 1996; INPI, 2011).

A IG é uma proteção coletiva importante para a sustentabilidade, a manutenção e o desenvolvimento local, de pequenos produtores regionais, que possuem um produto ou serviço que ganhou notoriedade ao longo da história, como a farinha de mandioca Copioba, proporcionando a garantia de um mercado de consumidores, que são cada vez mais exigentes com a qualidade e origem dos produtos e serviços (DRUZIAN; NUNES, 2012).

A autenticação de produtos alimentares continua em ritmo acelerado com o aumento da sensibilização dos consumidores para a segurança alimentar. A estratégia de autenticação é também de preocupação para os produtores de alimentos que não desejam ser submetidos à concorrência desleal dos que ganham vantagem econômica, a partir da deturpação dos alimentos que estão vendendo, como acontece com a farinha de mandioca Copioba.

A organização de uma produção com certificação global ou regional específica pode evitar ou reduzir a produção com fraudes, e reforçar a percepção positiva do valor comercial e qualidade dos produtos e serviços certificados entre os consumidores relevantes (INPI, 2011).

### **1.5 Embalagens para o acondicionamento da farinha**

Uma embalagem apropriada é indispensável para a conservação de alimentos processados, e por isso desempenha um papel fundamental na indústria alimentícia graças às suas múltiplas funções. Além de conter o produto, a embalagem é muito importante, pois mantém a qualidade e segurança, atuando como barreira contra fatores responsáveis pela deterioração química, física e microbiológica (JORGE, 2013).

Tradicionalmente, os materiais de embalagem têm sido selecionados no sentido de ter a mínima interação com os alimentos acondicionados, constituindo assim, barreiras inertes. A seleção da embalagem apropriada para produtos alimentícios exige o conhecimento prévio das características de cada produto, a quantidade de massa do produto por embalagem e a duração da vida de prateleira esperada (CHITARRA, 2000).

Nos alimentos com baixo teor de água, como a farinha, o ganho de umidade durante o armazenamento por parte do produto terá, como consequência, o aumento de sua atividade de água. A níveis de atividade de água menores que 0,60, a possibilidade de crescimento microbiano é pequena, contudo, o escurecimento não enzimático, atividade enzimática, a oxidação de lipídios e a própria aglomeração, podem levar o alimento mais rapidamente ao limite de sua vida útil (CABRAL et al., 1983).

O uso de embalagens de diferentes materiais, como polietileno e polipropileno, para o acondicionamento de farinha de mandioca e outras, tem gerado pesquisas que revelam efeitos diversos na qualidade do produto durante o armazenamento. As características microbiológicas (desenvolvimento de fungos e bactérias), sensoriais (análise sensorial), físico - químicas (pH, acidez e atividade de água), a composição centesimal (umidade, cinzas, lipídios, proteínas e carboidratos), teor de carotenóides e compostos cianogênicos foram analisadas em farinhas diversas (mandioca, soja, nozes) acondicionadas em diferentes embalagens e apresentaram alterações que são úteis nas investigações para o tratamento e armazenamento adequado do produto



(VANHANEN; SAVAGE, 2006; OGIEHOR; IKENOBO MEH, 2006; AMADI; ADEBOLA, 2008; OGUGBUE; GLORIA, 2011; AGRAHAR-MURUGKAR; JHA, 2011; GOLESTAN et al., 2015; OPARA et al., 2016). Segundo Soares (2007), em geral, o acondicionamento da farinha de mandioca compreende sacos plásticos (polietileno de baixa densidade) ou de tecido (aniagem). Contudo, ainda não existem estudos da estabilidade da farinha de mandioca Copioba quando acondicionada em diferentes materiais.

O mercado brasileiro de polietileno, reprojeto em função da globalização, ganhou novo perfil em volume e qualidade, gerando maior oferta e tipos de melhor desempenho e produtividade para a indústria de transformação (RETO, 2000). Neste âmbito, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos, dentre os quais se destacam o Polietileno de baixa densidade (PEBD) e o Polietileno de alta densidade (PEAD).

Polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. A estrutura básica do polietileno é  $-(CH_2)_n-$ , com ramificações, ou cadeias laterais, em maior ou menor quantidade. O grau de ramificação e o comprimento dessas cadeias laterais exercem influência considerável sobre as características do material, uma vez que são obstáculos à formação de cristais. Quanto menor o grau de ramificação das cadeias poliméricas, maior a cristalinidade e, conseqüentemente, maior a densidade. O comprimento, a quantidade e o grau de ramificação dependem do processo de polimerização e do comonômero utilizado (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

Durante o resfriamento do polímero, o polietileno tende a se cristalizar. Entretanto, esta cristalização não é completa, havendo formação de cristais imperfeitos, os cristalitos, rodeados pelo restante do material que se solidificou no estado amorfo. A fração cristalina apresenta maior densidade e é a responsável pela resistência do material. A parte amorfa, por sua vez, contribui para a elasticidade, maciez e flexibilidade do material. As propriedades ideais do *grade* de polietileno para cada aplicação específica dependem do balanço adequado destas características. Para tanto, é necessário controlar a estrutura molecular do polietileno, o que passou a ser possível com a evolução do processo de polimerização (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

O PEBD é obtido em condições de alta pressão e alta temperatura por um processo de polimerização por radicais livres. A polimerização aleatória do etileno nessas condições produz um polímero ramificado que, na realidade, é uma mistura de longas moléculas, com cadeia principal de diferentes tamanhos, ramificações de comprimentos variados e ramificações secundárias. Estes polietilenos ramificados têm menos cristalinidade (entre 40% a 60%) e densidade variando de 0,910 g/mL a 0,940 g/mL (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

O PEBD apresenta uma combinação única de propriedades: tenacidade, alta resistência ao impacto, alta flexibilidade, boa processabilidade, estabilidade e propriedades elétricas. A permeabilidade à água do PEBD é baixa quando comparada a de outros polímeros e a permeabilidade a compostos orgânicos polares como álcool ou éster é muito mais baixa do que aos compostos orgânicos apolares como heptano ou éter dietílico (COUTINHO et al., 2003).

Os polímeros lineares são produzidos usando um catalisador estereoespecífico organometálico, conhecido como Ziegler-Natta. Esta polimerização ocorre à temperatura e à pressão relativamente baixas, o que permite maior controle do peso molecular médio e da distribuição de peso molecular do polímero (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

O PEAD é o polímero com estrutura quase totalmente linear. É ligeiramente permeável a compostos orgânicos, tanto em fase líquida como gasosa, e a permeabilidade à água e gases inorgânicos é baixa. Destaca-se que, é menos permeável a gases ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) do que o PEBD (COWIE, 1991).

O PEAD, por ser um material mais cristalino, apresenta maior rigidez e resistência mecânica e melhor propriedade de barreira ao vapor d'água comparativamente ao PEBD (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

A linearidade das cadeias e conseqüentemente a maior densidade do PEAD fazem com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes, além disso contribuem para que as forças intermoleculares (Van der Waals) possam agir mais intensamente e, como conseqüência, que a cristalinidade seja maior (70% a 90%) que no caso do PEBD. Sendo maior a cristalinidade, a fusão poderá ocorrer em temperatura mais alta (COUTINHO et al., 2003).

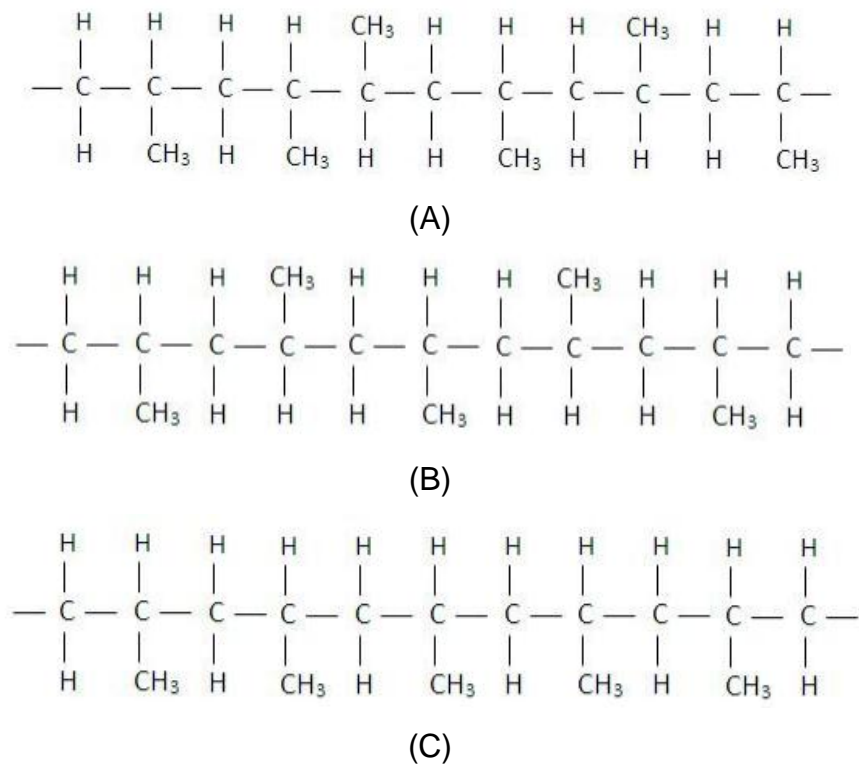
Outro tipo de poliolefina que é amplamente utilizado no mercado de embalagens é o polipropileno (PP), obtido pela polimerização do propileno (Figura 1). Este é um polímero linear, com quase nenhuma insaturação. O PP apresenta boa barreira ao

vapor d'água e a produtos químicos, média barreira a gases e boa resistência ao *stress cracking* (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

Na polimerização do propileno sem o catalisador estereoespecífico, a estrutura molecular do polímero obtido apresenta grupos metil distribuídos aleatoriamente acima e abaixo do plano horizontal, formando uma estrutura amorfo-elástica (borrachuda), macia, pegajosa, solúvel em vários solventes e de baixo valor comercial. Esse polímero é chamado de polipropileno atático (Figura 1A) e hoje tem aplicação na composição de selantes e adesivos (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

Com o sistema catalisador Ziegler-Natta é possível controlar o posicionamento dos monômeros na formação da cadeia e assim obter o PP na forma isotática (Figura 1 C), que apresenta estrutura cristalina regular, com os grupos metil posicionados acima ou abaixo do plano horizontal. Na forma sindiotática (Figura 1B) o PP apresenta os grupos metil alternando-se regularmente acima e abaixo do plano horizontal (OLIVEIRA; QUEIROZ, 2008).

Figura 1. Variações na estrutura molecular do polipropileno (A) Atático, (B) Sindiotático, (C) Isotático.



O PP isotático é um produto comercial de ampla aplicação, e na área de embalagens é muito usado para filmes mono e biorientados. Destaca-se que uma das

principais aplicações do PP é na forma de filmes biorientados (PPBO). Segundo Sarantópoulos et al. (2002, p. 18):

A orientação de filmes é um processo físico de orientação das cadeias moleculares dos polímeros que permite a obtenção de filmes muito finos, mas com propriedades adequadas à conversão e ao manuseio, pois promove aumento na resistência à tração e na rigidez do material, melhoria na transparência, brilho e lisura e, para polímeros cristalinos como o PP, significativo efeito de redução da permeabilidade a gases e vapor d'água, da ordem de 50%, dependendo do grau e temperatura de orientação.

Propriedades como lisura, estabilidade dimensional e espessura reduzida tornam os filmes biorientados materiais adequados para a metalização. De acordo com Mueller e Weisser (2002), a metalização, que consiste basicamente na deposição de alumínio evaporado sobre o substrato, na forma de uma fina camada (40 a 100 nm), aumenta em 20 a 100 vezes as propriedades de barreira do material.

Os filmes obtidos por esse processo, polipropileno biorientado metalizado (PPBM), por exemplo, são boas opções como barreira ao vapor d'água e a luz, e proporcionam a melhor proteção dos produtos acondicionados (SARANTÓPOULOS et al., 2002).

A estocagem da farinha em embalagens cujo material possui baixa permeabilidade a água, não permite a elevação da atividade de água e, portanto, evita a deterioração por ataque microbiano. Além disso, o aumento da umidade e da atividade de água podem implicar em alterações na dureza, aspecto fundamental, da farinha de mandioca Copioba. Assim, a manutenção dessa característica é essencial para aumentar estabilidade e, assim, a aceitabilidade do produto após longos períodos de armazenamento (DAMAROLA, 2010).

Segundo Famurewa et al. (2012), a qualidade da maior parte dos alimentos armazenados depende, em grande parte, da sua estabilidade físico-química e microbiológica, que é principalmente, consequência dos cuidados durante a manipulação da matéria-prima, processamento do alimento e acondicionamento do produto em embalagens apropriadas.

## Referências

- ADEJUMO, B. A.; RAJI, A.O. Microbiological safety and sensory attributes of garri in selected packaging materials. **Academic Research International**, v.3, p.2–8, 2012.
- AGRAHAR-MURUGKAR, D.; JHA, K. Influence of storage and packaging conditions on the quality of soy flour from sprouted soybean. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 325-328, 2011.
- ALVES, J. M. A.; COSTA, F.A.; UCHÔA, S. C. P.; SANTOS, C. S. V. DOS; ALBUQUERQUE, J. A. A.; RODRIGUES, G. S. Avaliação de dois clones de mandioca em duas épocas de colheita. **Revista Agroambiente**, v. 2, p.15-24, 2008.
- AMADI, J. E.; ADEBOLA, M.O. Effect of moisture content and storage conditions on the storability of garri. **African Journal of Biotechnology**, v. 7, p. 4591–4594, 2008.
- BARBOSA, C. Z. R; ALVES, J. M. A.; SCHWENGBER, D.R.; SOUSA, R. C. P.; SILVA, S.M.; UCHÔA, S. C. P.; SMIDERLE, O.J.; ALBUQUERQUE, J. A. A. Caracterização de Dez Clones de Mandioca Cultivados no Estado de Roraima. **Revista Agroambiente**, v. 1, p. 24-27, 2007.
- BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of Polymer Science**, Wiley Interscience, USA, 1984.
- BRANCO, N. P. N. C. S.; CAZUMBÁ, I. R. S.; ANDRADE, A. C. B.; CARDOSO, R. C. V.; DRUZIAN, J. I. Projeto de contribuição à Indicação Geográfica para farinha de mandioca de tipo copioba: a construção de indicadores sociais para avaliação de impactos em desenvolvimento. **Revista GEINTEC**, v. 2, p. 396-412, 2012.
- BRASIL. **Instrução Normativa nº 52 de 07 de novembro de 2011**. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 08 nov. 2011.
- BRASIL. **Lei 9.279/96, de 14 de maio de 1996**. Dispõe sobre direitos e obrigações relativos à propriedade industrial.
- BUTOLO, J.E. **Qualidade de ingredientes na alimentação animal**. 1. ed. Campinas: CNBA.
- CABRAL, A. C. D; MADI, L. F. C.; SOLER, R. M.; ORTIZ, S. A. **Embalagem de produtos alimentícios**. São Paulo: Secretaria da Indústria e Comércio, Ciências e Tecnologia do Estado de São Paulo, 1983.
- CALDAS, A. S.; CERQUEIRA, P. S.; PERIN, T. F. Mais além dos arranjos produtivos locais: as indicações geográficas protegidas como unidades de desenvolvimento local. **Revista de desenvolvimento econômico**, v. 7, p. 05-15, 2005.
- CAMARGO, M. T. L. de A. **Tropeirismo, farinha de milho e de mandioca**: de que modo mudanças culinárias se associam a movimentos sociais e migratórios e o feijão tropeiro no Centro de Tradição Nordestina em São Paulo. Disponível em: <http://www.aguaforte.com/herbarium/Tropeirismo.html> Acesso em: 13 fev. 2015.

CARVALHO, F. M.; VIANA, A. E. S.; CARDOSO, C. E. L.; MATSUMOTO, S. N.; GOMES, I. R. Sistemas de produção de mandioca em treze municípios da região Sudoeste da Bahia. **Bragantia**, v. 68, p. 699-702, 2009.

CASTELLUCCI JUNIOR, W. **Pescadores e roceiros. Escravos e forros em Itaparica na segunda metade do século XIX (1860-1888)**, São Paulo: Annablume, 2008.

CERDAN, C. Valorização dos produtos de origem e do patrimônio dos territórios rurais no sul do Brasil: Contribuição para o desenvolvimento territorial sustentável. **Política & Sociedade**, v. 8, p. 277-299, 2009.

CHISTÉ, R. C.; COHEN, K. O.; MATHIAS, E. A.; RAMOA JÚNIOR, A. G. A. Qualidade da farinha de mandioca do grupo seca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 861-864, 2006.

CHITARRA, M. I. F. **Processamento mínimo de frutos e hortaliças**. Lavras: UFLA/FAEPE, p. 113, 2000.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; SANTA MARIA, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, p. 01-13, 2003.

COWIE, J.M.G. **“Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials”**, Blackie Academic & Professional, London, 1991.

DAMAROLA, O.A.; IDOWU, M.A.; ATANDA, O.O.; OGUNTONA, C.R.B. Effects of packaging material on the quality of “pupuru” flour during storage. **African Journal of Food Science**, v. 4, p. 258 – 263, 2010.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Caracterização físico-química de farinhas de mandioca de diferentes localidades do Brasil. **Ciência Agrotécnica**, v. 30, p. 692-700, 2006.

DOPORTO, M. C., DINI, C., MUGRIDGE, A., VIÑA, S. Z., GARCÍA, M. A. Physicochemical, thermal and sorption properties of nutritionally differentiated flours and starches. **Journal of Food Engineering**, v. 113, p. 569–576, 2012.

DRUZIAN, J. I.; NUNES, I. L. Indicações Geográficas brasileiras e impacto sobre bens agrícolas e/ou agroindustriais. **Revista GEINTEC**, v. 2, 413-426. 2012.

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária - EMBRAPA. **Cultivo da Mandioca na Região Sul do Brasil**. 2003.

FAMUREWA, J.A.V.; OLUWAMUKOM, M.O.; ALABA, J. O. Storage Stability of Pupuru Flour (A Cassava Product) at Room Temperature. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 2, p. 138-145, 2012.

FAO [Food and Agriculture Organization of the United Nations]. **Statistical datas**. Disponível em: <<http://www.fao.org>>. Acesso em: 02 dez. 2015.

- FOLEGATTI, M. I. da S.; MATSUURA, F. C. A. U.; FILHO, J. R. F. **A indústria da farinha de mandioca**. In: SOUZA, L. da S. et al. (Ed.). Processamento e utilização da mandioca. Cruz das Almas: Embrapa Mandioca e Fruticultura Tropical, 2005.
- GÂNDAVO, P. M. **Tratado da Terra do Brasil**. História da Província Santa Cruz [1576]. Belo Horizonte: Ed. Itatiaia, 1980.
- GRANCO, G.; ALVES, L. R. A.; FELIPE, F. I. **Descrição de alguns entraves na comercialização da farinha de mandioca no Brasil**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA, 11., 2005. Campo Grande, MS. Resumos... Campo Grande: 2005.
- GOLESTAN, M. N.; GHOSTA, Y.; POURMIRZA, A. A.; VALIZADEGAN, O. Study on laser perforated films as gas permeable packaging for confused flour beetle (*Tribolium confusum* Jacquelin du Val.) control inside food packaging. **Journal of Stored Products Research**, v. 60, p. 54-59, 2015.
- HUE, K.T.; THANH VAN, D.T.; LEDIN, I.; SPÖRNDLY, E.; WREDLE, E. Effect of feeding fresh, wilted and sun-dried foliage from cassava (*Manihot esculenta* Crantz) on the performance of lambs and their intake of hydrogen cyanide. **Livestock Science**, v. 131, p.155–161, 2010.
- INSTITUTO NACIONAL DE PROPRIEDADE INTELECTUAL. Disponível em: <<http://www.inpi.gov.br/menu-servicos/indicacao-geografica/indicacao-geografica-no-brasil>>. Acesso em: 10 fev. 2016.
- JORGE, N. **Embalagens para alimentos**. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 194 p.
- LATIF, S.; MÜLLER, J. Potential of cassava leaves in human nutrition: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 44, p.147–158, 2015.
- LÉRY, J. de. **Histoire d'un voyage fait en la terre du Brésil – 1557 [1580]**. Edition de Frank Lestringant. Languedoc: Max Chaleil Éditeur, 1992.
- LIMA, C. P. S.; SERRANO, N. F. G.; LIMA, A. W. O.; SOUSA, C. P. Presença de microrganismos indicadores de qualidade em farinha e goma de mandioca (*Manihot esculenta*, Crantz). **Revista de APS**, v. 10, p. 14-19, 2007.
- LORENZI, J.O. Mandioca. **Boletim Técnico CATI – Campinas**, n. 245, 116 p., 2003.
- M´ARQUEZ-CASTILLO A; VIDAL-QUINTANAR RL. Improvements in the shelf life of commercial corn dry mass flour (CMF) by reducing lipid oxidation. **Journal of Food Science**, v. 76, p. 236–241, 2011.
- MATOS, M. F. R.; SILVA, I. R. C.; MENDOÇA, T. A.; SANTOS, L. F. P.; NUNEZ, I. L.; DRUZIAN, J. I. Conformidade das farinhas de mandioca tipo Copioba comercializadas nas feiras de Salvador (BA) com parâmetros da legislação: uma contribuição a Indicação Geográfica (IG) do produto. **Revista GEINTEC**, v. 2, p.307-326, 2012.
- MATTOS, P. L. P.; CARDOSO, E. M. R. Sistemas de Produção. **Embrapa Mandioca e Fruticultura**. 2003. Disponível em:

[http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca\\_para\\_cultivares](http://sistemasdeproducao.cnptia.embrapa.br/FontesHTML/Mandioca/mandioca_para_cultivares). Acesso em: 25 maio 2015.

MAYANARD, A.A. **Brasil, história costumes e lendas**. São Paulo: Três. 2000.

MENDONÇA, H.A. de; MOURA, G. de M.; CUNHA, E.T. Avaliação de genótipos de mandioca em diferentes épocas de colheita no Estado do Acre. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v.38, p. 761-769, 2003.

MONTAGNAC, J. A.; DAVIS, C. R.; TANUMIHARDJO, S. A. Processing techniques to reduce toxicity and antinutrientes of cassava for use as a staple food. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, Oxford, v. 8, p. 17-27, 2009.

MUELLER, K.; WEISSER, H. Pack. **Tech. Sci.**, v. 15, p. 29, 2002.

NASCIMENTO, J. S.; NUNES, G. S.; FIALHO, A. S.; BANDEIRA, M. G. A. Indicações Geográficas: Agregação de Valor aos Produtos Brasileiros e Maranhenses. **Revista GEINTEC**, v. 2, p. 353-364, 2012.

NUNES, C. F. L. A. **Influência da época de colheita no rendimento e qualidade da farinha de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz)**. 1991. 118 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 1991.

OGIEHOR, I.; IKENEBOMEH, M. The effect of different packaging materials on the shelf stability of garri. **African Journal of Biotechnology**, v. 5, p. 741–745, 2006.

OGUGBUE, C. J.; GLORIA, O. Bioburden of garri stored in different packaging materials under tropical market conditions. **Middle-East Journal of Scientific Research**, v. 7, p. 741–745, 2011.

OLIVEIRA, L. M.; QUEIROZ, G. C. **Embalagens plásticas rígidas: principais polímeros e avaliação da qualidade**. Campinas: CETEA/ITAL, 2008.

OPARA, U. L.; CALEB, O.J.; UCHECHUKWU-AGUA, A. D. Evaluating the Impacts of Selected Packaging Materials on the Quality Attributes of Cassava Flour (cvs. TME 419 and UMUCASS 36). **Journal of Food Science**, v. 81, p.324–331, 2016.

Pascoal, D. R. da C. **Caracterização física e físico-química das farinhas de Mandioca do Vale do Copioba: uma contribuição ao registro de indicação geográfica**. 2015. 86f. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos), Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

PEREIRA, A.S.; PINTO, M.G. Determinação da toxicidade da mandioca pelo paladar das raízes "in natura". **Bragantia**, v. 21, p. 145-150, 1962.

PEREIRA, A.S.; NERY, J.P.; IGUE, T. Seleção de novos clones de mandioca para mesa, pela toxicidade e paladar de suas raízes "in natura". **Bragantia**, v. 24, p. 55-58, 1965.



- RAMOS, P. A. S. **Caracterização morfológica e produtiva de nove variedades de mandioca cultivadas no Sudoeste da Bahia**. 2007. 60p. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa. Viçosa, MG, 2007.
- RETO, M. A. S. Flexo avança com mercado mais exigente. **Revista Plástico Moderno**, n. 312, p. 22, 2000.
- SANRANTÓPOULOS, C. I. 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.
- SANTANNA, M. E. B.; MIRANDA, M. S. Avaliação microbiológica das etapas de produção da farinha de mandioca no Recôncavo Baiano. **Magistra**, v. 16, p. 25-32, 2004.
- SANTOS, D. G. D. **Modos de dizer e modos de fazer**: Reflexões sobre linguagem e trabalho. *Sitientibus*, v. 29, p. 9-27, 2003.
- SANTOS, R. P.; CARMO, M.G.F. do; PARRAGA, M.S.; MACAGNAN, D.; LOPES, C.A. Avaliação de cultivares de mandioca para consumo in natura quanto à resistência à mancha parda da folha. **Horticultura Brasileira**, v. 22, p. 232-237, 2004.
- SILVA, M. A. A. da; FURLAN, A.C.; MOREIRA, I.; PAIANO, D.; SCHERER, C.; MARTINS, E. M. Avaliação nutricional da silagem de raiz de mandioca contendo soja integral para leitões na fase inicial. **Revista Brasileira de Zootecnia**, v. 37, p. 1441-1449, 2008.
- SILVA, M. A. A. da; FURLAN, A.C.; MOREIRA, I.; TOLEDO, J. B.; CARVALHO, P. L. O.; SCAPINELLO, C. Avaliação nutricional e desempenho da silagem de raiz de mandioca contendo ou não soja integral em dietas para suínos. **Acta Scientiarum Animal Sciences**, v. 32, p. 155-161, 2010.
- SOARES, M. O. S. **Sistema de Produção em Casas de Farinha: uma leitura descritiva na comunidade de Campinhos – Vitória da Conquista (BA)**. 2007. 99f. Dissertação (Mestrado em Desenvolvimento Regional e Meio Ambiente). Universidade Estadual de Santa Cruz, Ilhéus, 2007.
- SOUZA, J. M. L., ÁLVARES, V. S., LEITE, F. M. N., REIS, F. S., FELISBERTO, F. A. V. Caracterização físico-química de farinhas oriundas de variedades de mandioca utilizadas no vale do Juruá, Acre. **Revista Acta Amazonica**, v. 38, p. 761–766, 2008.
- STADEN, H. **Duas viagens ao Brasil**: primeiros registros sobre o Brasil [1524]. Porto Alegre: L&PM, 2008.
- VANHANEN, L. P.; SAVAGE, G. P. THE use of peroxide value as a measure of quality for walnut flour stored at five different temperatures using three different types of packaging. **Food Chemistry**, v. 99, p. 64–69, 2006.

VELTHEM, L.H.; KALTZ, E. A “farinha especial”: fabricação e percepção de um produto da agricultura familiar no vale do rio Juruá, Acre. **Ciências Humanas**, v. 7, p. 435-456, 2012.

VINTILA, I. Actual state and perspectives of Christian religious dietary laws and certification in Romania. **Trends in Food Science & Technology**, v. 45, p. 147-152, 2015.

## **Capítulo II**

---

### **Influência da embalagem na manutenção da estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba**

## Resumo

A farinha de mandioca Copioba é produzida tradicionalmente no Vale do Copioba (Bahia, Brasil), e apesar da grande notoriedade ainda é comercializada a granel, permitindo fraudes. Uma embalagem pode aumentar a estabilidade, permitir a rotulagem e registro de Indicação Geográfica, fornecendo garantias de autenticidade ao produtor e consumidor. O objetivo deste estudo foi avaliar a influência de diferentes embalagens comerciais de poliolefinas na manutenção da estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba. Filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e polipropileno biorientado metalizado (PPBM) foram usados para acondicionar a farinha a  $30\pm 5^{\circ}\text{C}$  e  $60\pm 5\%$  UR por 120 dias. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, resistência mecânica e permeabilidade ao vapor d'água. A farinha embalada e não embalada (controle) foram avaliadas quanto às propriedades físico-químicas, cor, dureza, e crescimento microbiano. A umidade influenciou a redução da dureza da farinha somente em PEBD, PEAD e controle ( $r_s = -0,90, -0,90, \text{ e } -0,98$ , respectivamente). A variação da cor possivelmente estaria associada a degradação de carotenóides e reação de Maillard. Independente do tipo de embalagem, os ácidos graxos individuais (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3) e os somatórios de saturados (140 mg/g) e insaturados (330 mg/g) sofreram acentuadas reduções (55-67%) aos 60 dias em relação ao tempo inicial e menores alterações posteriores, com reduções minimizadas em  $A_w$  próxima a 0,4. O desenvolvimento de bolores e leveduras foi mais acentuado na farinha acondicionada em PEBD e PEAD (2 a 4 log UFC·g<sup>-1</sup>), e de *B. cereus* foi menor em PEAD, PP e PPBM (<1 a 2,30 log UFC·g<sup>-1</sup>). A farinha não embalada sofreu alterações mais acentuadas, com maiores correlações entre os parâmetros avaliados ( $r_s \geq 0,87$  e  $p < 0,05$ ). Assim, os materiais que apresentaram melhor desempenho foram PP e PPBM, apesar de não controlarem a degradação de lipídios. Estes minimizaram os efeitos do tempo de armazenamento da farinha de mandioca Copioba aumentando a estabilidade, e podem contribuir com a segurança do consumidor e produtor, mantendo a autenticidade e o modo tradicional de produção.

**Palavras-Chave:** Farinha de mandioca. Poliolefinas. Acondicionamento.

## 1 Introdução

A mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) é amplamente cultivada em países tropicais e subtropicais da África, Ásia e América do Sul. Sua produção atinge cerca de 276,7 milhões de toneladas ao ano, o que a insere como uma das mais importantes fontes alimentares do mundo, em especial nos países subdesenvolvidos, cuja população é mais carente (LATIF; MÜLLER, 2014).

Shittu et al. (2008) relata que 85% das raízes são transformadas principalmente em farinhas, que no Brasil em sua grande maioria, são produzidas artesanalmente. O aumento do consumo pode estar atribuído ao seu alto valor energético, baixo custo de produção e alta disponibilidade (GYEDU-AKOTO; LARYEA, 2013).

A região do Recôncavo Baiano, no Brasil, é uma importante produtora de mandioca desde o princípio do século XIX. Os municípios do Vale do Copioba que integram a região onde a notoriedade se iniciou e deu origem ao nome do produto, permanecem atualmente como uma referência na produção da farinha de mandioca (CASTELLUCCI JUNIOR, 2008).

A farinha de mandioca Copioba possui características sensoriais peculiares (granulação fina, cor amarelada, bem torrada e alta crocância) atribuídas, em especial, ao processamento. A sua elaboração compreende nove etapas: recebimento das raízes, lavagem, descascamento, ralação, prensagem, desintegração, torração, peneiragem, acondicionamento e armazenamento. É um processo descontínuo, no qual a massa de mandioca ralada fica exposta por um longo período à temperatura ambiente, principalmente na etapa relativa à prensagem, resultando na fermentação espontânea do produto (MATOS et al., 2012). Este processo requer mais tempo do que o despendido para a produção da farinha de mandioca comum, uma vez que as etapas de prensagem, torração e peneiragem são mais demoradas.

Nos últimos anos, o mercado da farinha de mandioca Copioba vem aumentando, visto que o consumidor busca cada vez mais produtos tradicionais. Entretanto, essa farinha ainda é normalmente comercializada a granel, muitas vezes exposta as condições do ambiente, o que pode prejudicar a estabilidade do produto durante o armazenamento e distribuição, permitir fraudes, resultando na redução da rentabilidade e na descaracterização do produto. Dessa forma, a garantia das características, das propriedades nutricionais e a devida rotulagem da farinha

dependem, principalmente, do acondicionamento apropriado deste produto (CHUKWU; ABDULLAHI, 2015).

Visando a manutenção do processo tradicional e a sustentabilidade da cadeia produtiva da farinha de mandioca Copioba, associada à ampliação do mercado e a limitação das fraudes, várias estratégias vem sendo implementadas, entre elas a Indicação Geográfica do produto (VALENTE et al., 2012; DURÁN-GUERRERO, 2015).

Embalagens de poliolefinas, como polietileno de alta e baixa densidade e polipropileno, são aplicadas comercialmente com sucesso, para esta finalidade, em farinhas de mandioca produzidas na África, assim como em outras farinhas (VANHANEN; SAVAGE, 2006; OGIEHOR; IKENOBO MEH, 2006; AMADI; ADEBOLA, 2008; OGUGBUE; GLORIA, 2011; AGRAHAR-MURUGKAR; JHA, 2011; GOLESTAN et al., 2015; OPARA et al., 2016). Entretanto, ainda não existem estudos da estabilidade da farinha de mandioca Copioba quando acondicionada nestes materiais.

As poliolefinas possuem baixa permeabilidade ao vapor d'água, importante na manutenção das características de farinhas durante o armazenamento, além de boa resistência mecânica, o que favorece a segurança do produto durante a distribuição (MASSEY, 2003; OPARA; MDITSHWA, 2013; M'ARQUEZ-CASTILLO; VIDAL-QUINTANAR, 2011).

Desta forma, esta investigação teve por objetivo avaliar a influência de diferentes embalagens comerciais de poliolefinas na manutenção da estabilidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba tradicionalmente produzida no Vale da Copioba, Bahia, Brasil.

## **2 Material e Métodos**

Os filmes de poliolefinas, polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD), polipropileno (PP) e polipropileno biorientado metalizado (PPBM) foram fornecidos pela Plaskem e Embamat, situadas em Salvador, Bahia, e pela Total Flex, situada em Jequié, Bahia, Brasil.

A quantidade de 30 kg de farinha de mandioca Copioba foi coletada no município de Nazaré, que localiza-se a uma latitude de 13°02'06" sul e longitude 39°00'52" oeste, no Vale do Copioba, no centro sul do Recôncavo às margens do Rio Jaguaripe, Bahia, Brasil.

## **2.1 Caracterização dos filmes usados como embalagem**

### **2.1.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Os quatro filmes (PEBD, PEAD, PP e PPBM) foram recortados e fixados em suporte de alumínio com o auxílio de uma fita adesiva e posteriormente, recobertos com pó de ouro, em câmara de vácuo, utilizando o metalizador (marca Balzers, MED 010). Após a metalização, os filmes foram observados no microscópio eletrônico de varredura (marca JOEL, modelo JMS 6390 LV).

### **2.1.2 Espessura**

A espessura (mm) dos filmes foi determinada utilizando um micrômetro digital (marca Digimess) de ponta plana (de 0-25 mm, com resolução de 0,001 mm). As medidas foram realizadas numa porção retangular dos filmes, sendo tomadas 24 medidas.

### **2.1.3 Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas (tensão máxima e porcentagem de alongamento) foram determinadas através de testes de tração em Máquina Universal de Ensaio – EMIC, linha DL 200 MF, com capacidade de 200 Kgf, de acordo com a Norma ASTM D882-12 (ASTM, 2012). As experiências foram realizadas com separação de aderência inicial de 50 mm, velocidade de separação das garras (velocidade de ensaio) de 500 mm / min à temperatura ambiente, 25 ° C. As dimensões das amostras eram 10 cm x 2,5 cm, e os resultados foram calculados sobre dez medições.

### **2.1.4 Taxa de permeabilidade e Permeabilidade ao vapor d'água**

A taxa de permeabilidade ao vapor d'água e a permeabilidade dos filmes foram determinadas de acordo com a norma ASTM E 96/E 96 M-05 - *Standard test methods for water vapor transmission of materials* (ASTM, 2005). Para a realização das medidas foram utilizados recipientes de vidro, água destilada e um adesivo impermeável (resina

epóxi de secagem rápida). A taxa de circulação do vapor d'água foi determinada por pesagem periódica e os cálculos foram realizados por meio das Equações (1) e (2).

$$TPVA (g \text{ dia}^{-1}m^{-2}) = \frac{G}{t \times Ap} \quad (1)$$

$$PVA (g \text{ Pa}^{-1}s^{-1}m^{-1}) = \frac{TPVA \times e}{S \times (R_1 - R_2)} \quad (2)$$

Onde,  $TPVA$  = taxa de permeação de vapor de água,  $e$  = espessura do filme,  $S$  = pressão de saturação do vapor de água na temperatura do ensaio,  $R_1$  e  $R_2$  = umidades relativas do ar em cada uma das faces da amostra,  $G$  = a variação da massa,  $t$  = o tempo,  $Ap$  = área de permeação,  $PVA$  = permeabilidade ao vapor d'água.

## 2.2 Monitoramento da farinha de mandioca Copioba acondicionada nas diferentes embalagens

A farinha de mandioca Copioba foi caracterizada logo após o processamento, conferindo o tempo inicial no monitoramento. Para a análise do efeito da embalagem na qualidade da farinha, 250 g de amostra foram acondicionadas nas diferentes embalagens (PEBD, PEAD, PP, PPBM) e seladas com Seladora Termostato (marca Sulpack), exceto o controle, que foi mantido exposto em placas de Petri abertas. Em seguida, foram armazenadas em temperatura de  $30 \pm 5^\circ\text{C}$  e umidade relativa de  $60 \pm 5\%$  em câmara climática (marca Tecnal, modelo TE-400I). Para as análises, a farinha acondicionada nos diferentes filmes e controle foram recolhidas a cada 30 dias, durante 120 dias

### 2.2.1 Umidade e atividade de água – $A_w$

A determinação da umidade (%) da amostra foi realizada em equipamento *Moisture Analyzer* (marca AND, modelo MX5) ajustando-se a intensidade da radiação emitida de modo que a amostra atingisse  $105^\circ\text{C}$ , segundo orientação do fabricante. A determinação da atividade de água da farinha foi realizada no Analisador AquaLab LITE, que utiliza o princípio de constante dielétrica para medida de atividade de água, segundo orientação do fabricante.

### 2.2.2 Dureza



A avaliação da dureza (g) ao longo do armazenamento foi determinada de forma instrumental, por meio do analisador de textura TA. XT Plus (Stable Micro Systems), com utilização de uma probe circular, com 75 mm de diâmetro. A velocidade do teste foi de 1 mm/s e a distância entre o probe e a amostra foi de 9,5 mm (STABLE MICRO SYSTEMS, 2015). Para cada amostra, foram realizadas dez medições.

### **2.2.3 pH e acidez total titulável**

Aproximadamente 10 g de cada amostra foi diluída em 25 mL água destilada esterilizada, e o pH foi determinado com o pHmetro (marca Hanna Instruments, modelo HI 221) (AOAC, 2000). A acidez titulável (meq NaOH/100g) foi determinada por titulação de 0,1 N de hidróxido de sódio contra 10 g da amostra diluída em 50 mL de água destilada, utilizando fenolftaleína como indicador (AOAC, 2000).

### **2.2.4 Cor**

A cor da farinha foi avaliada utilizando colorímetro Konica Minolta, utilizando um fundo branco, sendo a medida realizada em triplicata. Para a avaliação da cor utilizou-se os padrões CIE Lab no qual L\* varia de 0 (preto) a 100 (branco), a\* varia do verde (-) ao vermelho (+) e b\* varia do azul (-) ao amarelo (+) (BIBLE; SINGHA, 1993).

### **2.2.5 Composição de ácidos graxos**

A extração de lipídios foi realizada por Bligh Dyer, segundo Freeman et al. (1957). Os ácidos graxos foram separados por cromatografia em fase gasosa (JOSEPH; ACKMAN, 1992). Uma alíquota ( $\approx$ 25 mg) da fração dos lipídios totais foi submetida a processo de transesterificação. Para a saponificação foi adicionado 1,5 mL de NaOH metanólico a 0,50 mol/L à amostra, e submetido a 100°C por 15 min. Após resfriamento à temperatura ambiente, foi adicionado 2 mL de solução metanólica de BF<sub>3</sub> (12%), aquecido a 100°C por 30 min, e resfriada com água corrente. Após a adição de 2 mL de iso-octano e da agitação por 5 min, foram adicionados 5 mL de solução de cloreto de sódio saturada sob agitação por 2 min. Após a separação das fases, a fase superior, contendo os ésteres metílicos de ácidos graxos (EMAG) foi

recolhida e armazenada sob atmosfera inerte (N<sub>2</sub>) em freezer a -18°C, até o momento da análise por cromatografia gasosa.

A separação dos EMAG foi realizada por cromatografia em fase gasosa em um cromatógrafo (Perkin Elmer, Clarus 680), equipado com coluna CP - Wax (25 m x 0,25 mm x 0,20 µm) e um detector de ionização de chama (CG - DIC). Os parâmetros de análise foram: temperatura do injetor de 250°C, temperatura do detector de 280°C, fluxo do gás de arraste He de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>; temperatura da coluna fixada em 150°C durante 16 min, com aumento de 2°C.min<sup>-1</sup> até 180°C, onde permaneceu 25 min, aumentando para 210°C a 5°C/min, com permanência de 10 minutos, seguida de aumento para 230°C a 10°C.min<sup>-1</sup> em que foi mantida por 16 min. As injeções de 1 µL das soluções de EMAG foram realizadas em triplicatas. A identificação dos EMAG foi realizada através da comparação entre os tempos de retenção (t<sub>R</sub>) dos picos das amostras com os de EMAG da mistura de padrões (37 EMAG de C4:0 a C24:0, 189-19, Sigma, EUA), separados nas mesmas condições cromatográficas. A quantificação de ácidos graxos, expressa em miligramas de cada ácido graxo por grama de lipídios, foi realizada por adição de padrão interno (C23:0 Sigma<sup>®</sup>, EUA) (NASCIMENTO et al., 2013). O cálculo da concentração dos ácidos graxos foi feito de acordo com a Eq. 3.

$$[\text{Ác. graxo}] \text{ (mg/g) } = \frac{(A_x \times M_{pi} \times FC_x)}{(A_{pi} \times M_a \times FC_a) \times 1000} \quad (3)$$

Onde A<sub>x</sub>= área do pico dos ésteres metílicos dos ácidos graxos da amostra no cromatograma; M<sub>p</sub>= massa (mg) do padrão interno adicionado na amostra; FC<sub>x</sub>= fator de correção para cada éster metílico de ácido graxo no detector de ionização, relativo ao C23:0; A<sub>p</sub>= área do pico do padrão interno na amostra no cromatograma; M<sub>a</sub>= massa (mg) da amostra; FC<sub>a</sub>= fator de conversão de ésteres metílicos dos ácidos graxos para ácidos graxos.

## 2.2.6 Análises microbiológicas

Para a realização das análises de contagem de bolores e leveduras, e para contagem de *Bacillus cereus*, foi utilizada a metodologia descrita por Downes e Ito (2001). Após as análises, as colônias no grupo do *B. cereus* foram confirmadas por meio dos testes de utilização anaeróbica da glucose, de decomposição da tirosina, de VP (Voges-Proskauer), de redução do nitrato e de motilidade (DOWNES; ITO, 2001).

## 2.2.7 Determinação dos ácidos orgânicos hidrossolúveis

Os ácidos orgânicos hidrossolúveis da farinha controle e da acondicionada em uma das embalagens selecionadas em função dos parâmetros anteriores foram monitorados durante estocagem. As soluções e fase móvel foram preparadas com água ultrapura com uma resistividade de 18,2 MΩ cm obtidas a partir de um sistema Milli-Q (marca ThermoScientific, modelo MicroPure ST). Amostras de farinha foram dissolvidas em água Milli-Q (0,5% m/v), homogeneizadas por 30 min, e filtradas em membrana de 0,2 µm. Os ácidos orgânicos hidrossolúveis da farinha foram separados por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com detector de ultravioleta (UV) a 195 nm (PerkinElmer série 200). Uma pré-coluna Polypore H (4,6 mm x 30 mm x 10 µm) e coluna Polypore H (220 mm x 4,6 mm x 10 µm) acondicionadas em forno a 50°C durante toda a análise foram utilizadas. A fase móvel usada foi uma solução aquosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com pH 1,9 e um fluxo de 0,4 mL·min<sup>-1</sup>. O volume de injeção foi de 10 µL. A identificação dos ácidos foi feita por comparação entre os tempos de retenção (t<sub>R</sub>) dos padrões dos ácidos glutâmico, glucurônico, pirúvico, acético, láctico, málico, cítrico, tartárico, oxálico, e ascórbico e os tempos de retenção dos picos obtidos para as amostras de farinha nas mesmas condições cromatográficas (AQUINO et al., 2015).

Para a quantificação dos ácidos identificados (µg/g), soluções dos padrões contendo 100 mg/L de ácidos orgânicos, foram preparadas em água ultrapura. As soluções de calibração foram então preparadas por diluição das soluções-mãe com água ultrapura, para a construção da curva de calibração.

### **2.3 Tratamento dos dados**

Os resultados foram analisados por meio de Análise de Variância (ANOVA) e submetidos ao teste de médias e Regressão com o auxílio do programa Statistical Analysis System (SAS, USA, versão 9.1). As influências entre as propriedades físico-químicas e microbiológicas durante o armazenamento foram estimados pela Correlação de Spearman, com uma probabilidade de 5% (p<0,05), através do programa computacional SPSS Statistics 20.

## **3 Resultados e Discussão**

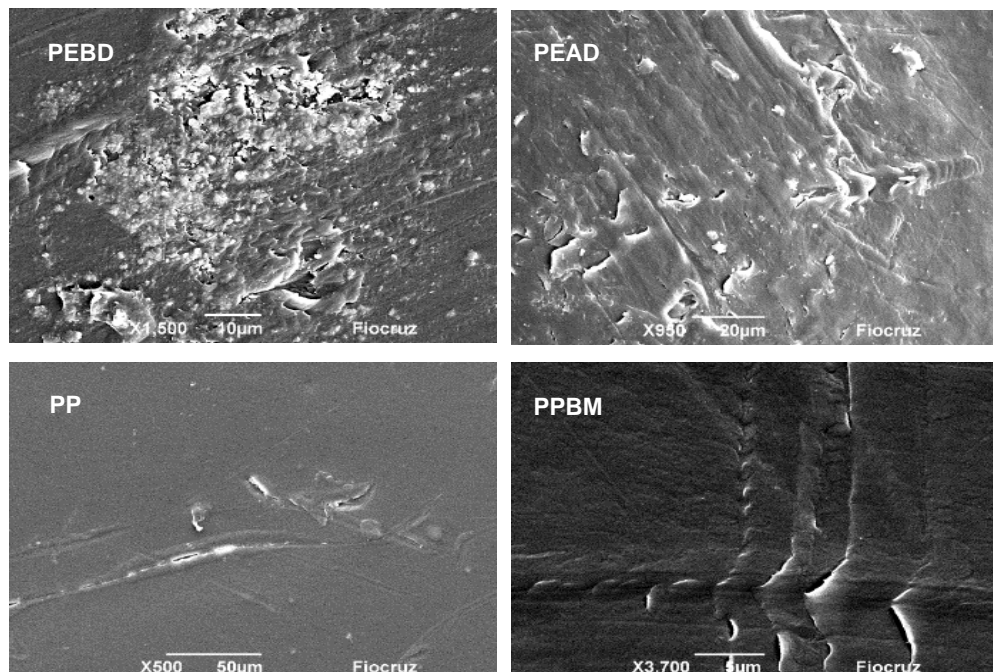
### **3.1 Caracterização dos filmes utilizados como embalagens**

A análise da micrografia (Figura 1) revela que os filmes utilizados de PEBD, PEAD, PP e PPBM para o acondicionamento da farinha apresentaram danos em nível de superfície. Estas alterações são maiores nos filmes de PEBD e PEAD, e menores nos filmes de PP e PPBM, e segundo Hu et al., (2001) e Elrawemi et al., (2014) podem ser decorrentes de fatores abrasivos na superfície.

Essas fissuras podem estar associadas a parâmetros como permeabilidade do filme ao vapor d'água, resistência mecânica, e por conseguinte, alterações nas características da farinha acondicionada nas diferentes embalagens.

Associada a micrografia, a comparação dos dados da Tabela 1, indicam as diferenças entre as propriedades de cada filme utilizado no acondicionamento da farinha. Dentre elas, a permeabilidade ao vapor d'água é o parâmetro mais importante, pois exerce influência sobre a umidade e dureza (textura) do produto (PURWAR; PAWAR, 2013). Ressalta-se que o PEBD apresentou maior valor de permeabilidade ao vapor d'água, e essa característica deve-se a estrutura molecular desse filme, que apresenta maior grau de ramificação comparado com os demais.

Figura 1. Micrografias pontuais de danos nos filmes utilizados como embalagem da farinha de mandioca Copioba.



PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

A espessura de todos os filmes diferiram significativamente ( $p < 0,05$ ) e os filmes de PEAD, PP e PPBM não apresentaram diferença significativa entre si ( $p > 0,05$ ) em relação a PVA.

No transporte e comercialização da farinha, as propriedades mecânicas como tensão e alongamento dos filmes utilizados como embalagem tornam-se importantes, pois representam a resistência aos danos decorrentes de impactos e atritos que podem influenciar nas características sensoriais do produto.

Tabela 1. Caracterização das propriedades mecânica e permeabilidade ao vapor d'água dos materiais comerciais utilizados para embalar a farinha de mandioca Copioba.

| Materiais da embalagem | Espessura (mm)               | Tensão máxima (MPa)        | Porcentagem de alongamento | PVA x 10 <sup>-9</sup> (g/(Pa·s·m)) |
|------------------------|------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------------|
| PEBD                   | 0,0740 ± 0,0017 <sup>a</sup> | 28,00 ± 3,68 <sup>b</sup>  | 852,66 ± 6,66 <sup>a</sup> | 1,01 ± 0,36 <sup>a</sup>            |
| PEAD                   | 0,0453 ± 0,0015 <sup>d</sup> | 38,33 ± 1,15 <sup>a</sup>  | 532,66 ± 3,79 <sup>b</sup> | 0,51 ± 0,11 <sup>ab</sup>           |
| PP                     | 0,0563 ± 0,0005 <sup>c</sup> | 31,00 ± 0,00 <sup>b</sup>  | 650,60 ± 3,06 <sup>b</sup> | 0,34 ± 0,25 <sup>b</sup>            |
| PPBM                   | 0,0680 ± 0,0000 <sup>b</sup> | 35,00 ± 0,00 <sup>ab</sup> | 67,34 ± 2,52 <sup>c</sup>  | 0,37 ± 0,06 <sup>b</sup>            |

Os valores na mesma coluna, contendo as mesmas letras não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). PVA= Permeabilidade ao vapor d'água, PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP=Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

Nesse sentido, o filme de PPBM destaca-se quanto a porcentagem de alongamento, por apresentar o menor valor para essa propriedade, demonstrando vantagem competitiva no acondicionamento da farinha de mandioca Copioba em detrimento das outras embalagens analisadas, considerando toda a cadeia de distribuição (Tabela 1).

A permeabilidade ao vapor d'água dos materiais de embalagem é um dos critérios importantes para prever a taxa de absorção dessa umidade pelo alimento, que, por sua vez, tem influência sobre a atividade de água da farinha de mandioca, devido a movimentação das partículas de água nesta, por capilaridade (CHEN; LI, 2003; FAMUREWA, 2012).

### 3.2 Parâmetros físico-químicos e textura da farinha de mandioca Copioba durante armazenamento nas diferentes embalagens

Os valores de umidade,  $A_w$ , dureza, pH e acidez da farinha de mandioca Copioba acondicionada em PEBD, PEAD, PP, PPBM e controle (sem embalagem) foram monitorados por 120 dias. Por meio da análise de variância (ANOVA), foi verificada uma interação significativa ( $p < 0,05$ ) entre o tempo de armazenamento e as

embalagens empregadas no acondicionamento da farinha, em função de cada parâmetro analisado. Dessa forma, por análise de regressão foi avaliado o efeito do tempo sobre as características da farinha embalada nos diferentes filmes e controle, e por análise de médias (Tukey), a comparação entre as diferentes embalagens a cada tempo, com 5% de significância.

A análise de regressão dos valores experimentais demonstra a implicação do tempo de armazenamento da farinha de mandioca Copioba sobre a umidade (Figura 2a).

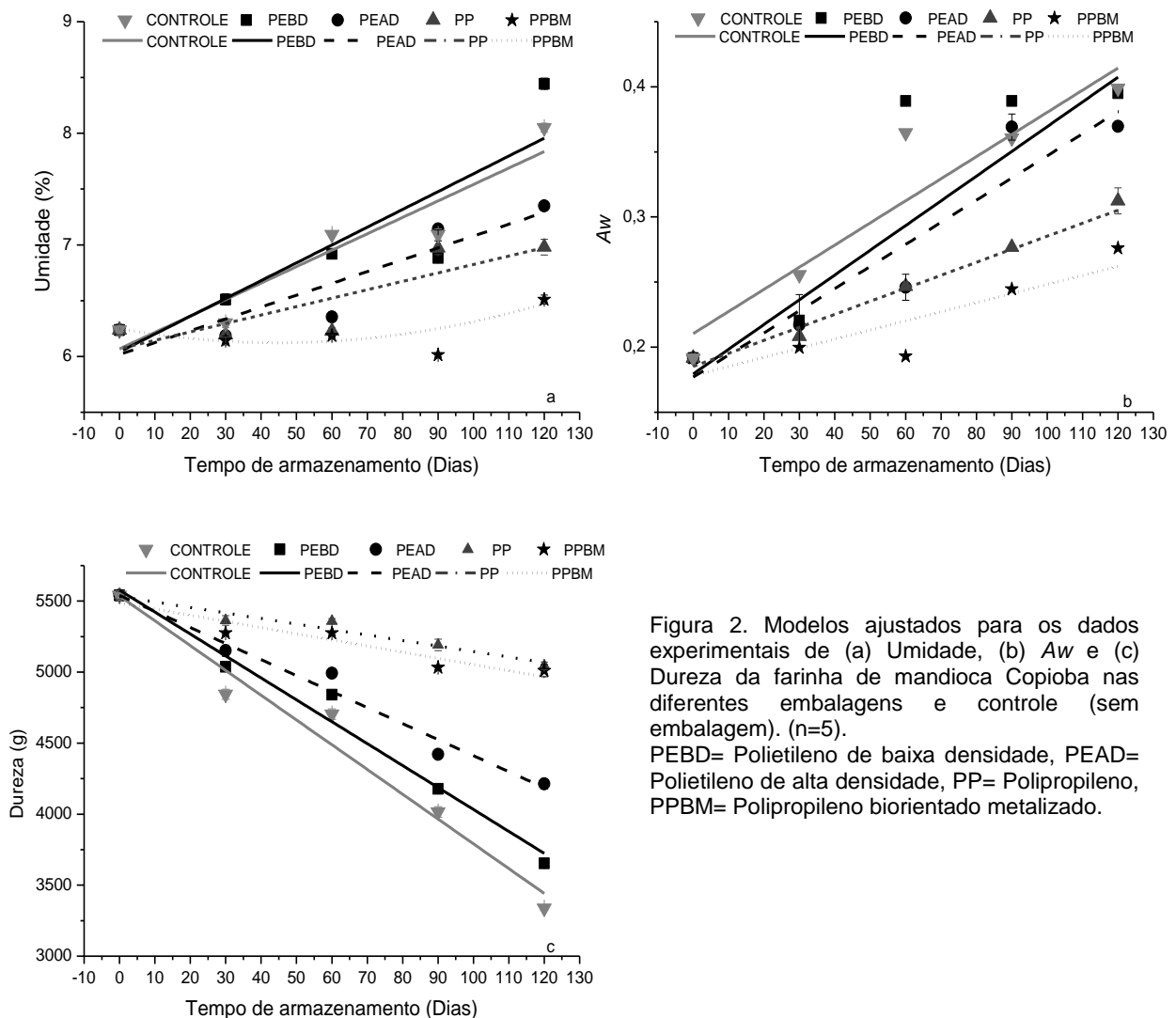


Figura 2. Modelos ajustados para os dados experimentais de (a) Umidade, (b) Aw e (c) Dureza da farinha de mandioca Copioba nas diferentes embalagens e controle (sem embalagem). (n=5). PEBD= Polietileno de baixa densidade, PEAD= Polietileno de alta densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno biorientado metalizado.

Na maioria das embalagens e no controle estes dados apresentaram ajustes satisfatórios com modelos de regressão linear, exceto na embalagem de PPBM, cujo modelo foi quadrático.

A partir do ajuste das equações das retas entre os pontos experimentais da umidade (Tabela 2), constata-se influência significativa ( $p < 0,05$ ), com altos coeficientes

de determinação para duas das embalagens (PEAD, PPBM) e controle, e baixo coeficiente para a farinha acondicionada em PEBD e PP.

Assim, as equações de regressão dos modelos ajustados (Tabela 2), foram satisfatórios considerando que a falta de ajuste foi não significativa ( $p > 0,05$ ) e os parâmetros das equações (A, B, C) foram significativos ( $p < 0,05$ ).

Tabela 2. Equações ( $y=A+Bx+Cx^2$ ) e coeficientes de determinação dos modelos de regressão da Umidade,  $A_w$  e Dureza.

| Embalagens | Parâmetros                                   |                                   |                                      |
|------------|--|-----------------------------------|--------------------------------------|
|            | Umidade                                      | $A_w$                             | Dureza                               |
| CONTROLE   | $y=6,0680+0,0147x$<br>$R^2=0,89$             | $y= 0,2104+0,0017x$<br>$R^2=0,89$ | $y=5535,7866-17,4520x$<br>$R^2=0,97$ |
| PEBD       | $y=6,0413+0,015955x$<br>$R^2=0,78$           | $y= 0,1794+0,0019x$<br>$R^2=0,93$ | $y=5577,4066-15,4481x$<br>$R^2=0,97$ |
| PEAD       | $y=6,0173+0,0106x$<br>$R^2=0,83$             | $y= 0,1770+0,0017x$<br>$R^2=0,89$ | $y=5540,94-11,2910x$<br>$R^2=0,97$   |
| PP         | $y=6,0686+0,0075x$<br>$R^2=0,74$             | $y= 0,1852+0,0010x$<br>$R^2=0,98$ | $y=5532,8666-3,8793x$<br>$R^2=0,95$  |
| PPBM       | $y=6,2475-0,0055x+0,000062x^2$<br>$R^2=0,91$ | $y= 0,1782+0,0007x$<br>$R^2=0,80$ | $y=5487,6733-4,3477x$<br>$R^2=0,90$  |

PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

Em relação a  $A_w$  e dureza, com base nas análises de regressão, modelos lineares revelaram altos coeficientes de determinação para a variação em função do tempo de armazenamento, em todas as embalagens e controle (Tabela 2).

Dependendo da embalagem usada, o maior ou menor aumento da umidade da farinha e conseqüente variação da  $A_w$ , resultaram numa maior ou menor redução da dureza do produto. Destaca-se que as embalagens de PP e PPBM foram as que resultaram em menores variações destes três parâmetros da farinha. Neste contexto, independente da forma de armazenagem a análise de regressão também mostra efeito linear e inversamente proporcional do tempo de armazenamento sobre a dureza da farinha.

Com 30 dias de armazenamento, os teores de umidade da farinha de mandioca Copioba em PEAD, PP e PPBM não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ), enquanto a farinha em PEBD apresentou o maior teor e diferiu significativamente das demais ( $p < 0,05$ ), (Tabela 3). Ao final de 120 dias, as umidades da farinha acondicionada em todas as embalagens e controle diferiram ao nível de significância de 5%, com destaque para as embalagens de PEBD (maior teor) e PPBM (menores valores).

Comparando a  $A_w$  da farinha nas diferentes embalagens e controle, constata-se que a acondicionada em PPBM apresentou, em todos os tempos (30, 60, 90 e 120 dias), os menores valores (0,199 a 0,276). Observou-se contudo, que a farinha controle e a embalada em PEBD apresentaram os maiores valores para esse parâmetro (Tabela 3).

Constata-se ainda que a variação da dureza da farinha de mandioca Copioba ocorreu em todas as formas de estocagem, mas em diferentes intensidades a depender da embalagem usada (Figura 2, Tabela 3). A maior redução (40%) ocorreu no controle (sem embalagem), variando de  $5541,17 \pm 30,84$  a  $3338,13 \pm 13,80$  g ao longo do armazenamento, indicando a influência da embalagem para manter a estabilidade e aumentar a vida de prateleira do produto. Nos tempos de 30, 60 e 90 dias, a análise de dureza indicou que houve diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre todas as embalagens, entretanto ao final de 120 dias, as farinhas acondicionadas em PP e PPBM não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ). Estas resultaram em menores alterações do parâmetro, com reduções máximas de 10%, variando de  $5541,17 \pm 30,84$  a  $5010,47 \pm 42,43$  g e a  $5045,10 \pm 26,47$  g, respectivamente.

Na análise de regressão, para que um modelo seja adequado é necessário que a falta de ajuste seja não significativa. Contudo, quando a soma dos quadrados da falta de ajuste do modelo escolhido representa menos de 10% da soma de quadrados da regressão, a falta de ajuste pode ser desconsiderada, tornando os modelos propostos adequados (BONOMO, 2012). Como os valores encontrados para o pH e acidez da farinha de mandioca Copioba acondicionada em diferentes embalagens foram maiores que 10% para todas as embalagens, os ajustes dos modelos não foram considerados satisfatórios.

Os teores de pH e acidez apresentaram oscilações durante a estocagem de modo similar entre as diferentes embalagens. Destaca-se que os valores de pH da farinha em todas as embalagens e no controle, ao final do armazenamento (120 dias), não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). Os valores da acidez da farinha acondicionada em PP e PPBM também não apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ), em todos os tempos avaliados.



Tabela 3. Teste de médias entre os parâmetros físico-químicos da farinha de mandioca Copioba.

| Parâmetros             | Embalagens | T= 0            | T= 30 dias                   | T= 60 dias                   | T= 90 dias                   | T= 120 dias                  |
|------------------------|------------|-----------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Umidade (%)            | CONTROLE   |                 | 6,30 ± 0,04 <sup>b</sup>     | 7,08 ± 0,02 <sup>a</sup>     | 7,09 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 8,05 ± 0,04 <sup>b</sup>     |
|                        | PEBD       |                 | 6,51 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 6,92 ± 0,02 <sup>b</sup>     | 6,88 ± 0,02 <sup>c</sup>     | 8,44 ± 0,05 <sup>a</sup>     |
|                        | PEAD       | 6,23 ± 0,04     | 6,18 ± 0,00 <sup>c</sup>     | 6,35 ± 0,04 <sup>c</sup>     | 7,14 ± 0,01 <sup>a</sup>     | 7,35 ± 0,02 <sup>c</sup>     |
|                        | PP         |                 | 6,19 ± 0,02 <sup>c</sup>     | 6,22 ± 0,03 <sup>d</sup>     | 6,97 ± 0,06 <sup>c</sup>     | 6,98 ± 0,07 <sup>d</sup>     |
|                        | PPBM       |                 | 6,14 ± 0,04 <sup>c</sup>     | 6,18 ± 0,01 <sup>d</sup>     | 6,18 ± 0,01 <sup>d</sup>     | 6,51 ± 0,04 <sup>e</sup>     |
| Aw                     | CONTROLE   |                 | 0,255 ± 0,003 <sup>a</sup>   | 0,365 ± 0,003 <sup>a</sup>   | 0,360 ± 0,003 <sup>b</sup>   | 0,399 ± 0,001 <sup>a</sup>   |
|                        | PEBD       |                 | 0,220 ± 0,002 <sup>b</sup>   | 0,277 ± 0,004 <sup>b</sup>   | 0,389 ± 0,004 <sup>a</sup>   | 0,395 ± 0,002 <sup>a</sup>   |
|                        | PEAD       | 0,192 ± 0,00    | 0,217 ± 0,002 <sup>bc</sup>  | 0,246 ± 0,008 <sup>c</sup>   | 0,369 ± 0,012 <sup>b</sup>   | 0,370 ± 0,000 <sup>b</sup>   |
|                        | PP         |                 | 0,208 ± 0,006 <sup>c</sup>   | 0,247 ± 0,000 <sup>c</sup>   | 0,277 ± 0,006 <sup>c</sup>   | 0,312 ± 0,010 <sup>c</sup>   |
|                        | PPBM       |                 | 0,199 ± 0,004 <sup>d</sup>   | 0,193 ± 0,002 <sup>d</sup>   | 0,245 ± 0,005 <sup>d</sup>   | 0,276 ± 0,002 <sup>d</sup>   |
| Dureza (g)             | CONTROLE   |                 | 4844,73 ± 35,52 <sup>e</sup> | 4704,10 ± 37,28 <sup>e</sup> | 4015,20 ± 36,94 <sup>e</sup> | 3338,13 ± 13,80 <sup>d</sup> |
|                        | PEBD       |                 | 5037,90 ± 31,05 <sup>d</sup> | 4841,60 ± 2,72 <sup>d</sup>  | 4178,07 ± 30,89 <sup>d</sup> | 3653,87 ± 30,69 <sup>c</sup> |
|                        | PEAD       | 5541,17 ± 30,84 | 5150,73 ± 39,13 <sup>c</sup> | 4992,27 ± 3,73 <sup>c</sup>  | 4420,70 ± 7,66 <sup>c</sup>  | 4212,53 ± 35,55 <sup>b</sup> |
|                        | PP         |                 | 5363,70 ± 34,00 <sup>a</sup> | 5358,53 ± 18,84 <sup>a</sup> | 5192,03 ± 40,34 <sup>a</sup> | 5045,10 ± 26,47 <sup>a</sup> |
|                        | PPBM       |                 | 5275,27 ± 9,88 <sup>b</sup>  | 5274,80 ± 13,97 <sup>b</sup> | 5032,33 ± 15,35 <sup>b</sup> | 5010,47 ± 42,43 <sup>a</sup> |
| pH                     | CONTROLE   |                 | 5,15 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 5,15 ± 0,03 <sup>a</sup>     | 4,82 ± 0,03 <sup>b</sup>     | 4,91 ± 0,00 <sup>a</sup>     |
|                        | PEBD       |                 | 4,95 ± 0,05 <sup>c</sup>     | 4,99 ± 0,01 <sup>b</sup>     | 4,85 ± 0,00 <sup>b</sup>     | 4,92 ± 0,00 <sup>a</sup>     |
|                        | PEAD       | 4,90 ± 0,02     | 5,03 ± 0,05 <sup>b</sup>     | 5,02 ± 0,00 <sup>b</sup>     | 4,85 ± 0,01 <sup>b</sup>     | 4,94 ± 0,00 <sup>a</sup>     |
|                        | PP         |                 | 5,06 ± 0,05 <sup>b</sup>     | 5,00 ± 0,01 <sup>b</sup>     | 4,83 ± 0,02 <sup>b</sup>     | 4,89 ± 0,00 <sup>a</sup>     |
|                        | PPBM       |                 | 5,03 ± 0,05 <sup>b</sup>     | 4,99 ± 0,00 <sup>b</sup>     | 4,92 ± 0,06 <sup>a</sup>     | 5,01 ± 0,01 <sup>a</sup>     |
| Acidez (meq NaOH/100g) | CONTROLE   |                 | 6,33 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 6,43 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 6,33 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 6,42 ± 0,05 <sup>a</sup>     |
|                        | PEBD       |                 | 6,32 ± 0,04 <sup>a</sup>     | 6,23 ± 0,05 <sup>b</sup>     | 6,27 ± 0,03 <sup>a</sup>     | 6,51 ± 0,05 <sup>a</sup>     |
|                        | PEAD       | 6,23 ± 0,05     | 6,23 ± 0,05 <sup>a</sup>     | 5,88 ± 0,05 <sup>d</sup>     | 5,99 ± 0,02 <sup>b</sup>     | 6,10 ± 0,09 <sup>b</sup>     |
|                        | PP         |                 | 5,96 ± 0,04 <sup>b</sup>     | 5,82 ± 0,02 <sup>c</sup>     | 5,97 ± 0,05 <sup>b</sup>     | 6,07 ± 0,05 <sup>b</sup>     |
|                        | PPBM       |                 | 6,07 ± 0,05 <sup>b</sup>     | 5,84 ± 0,05 <sup>c</sup>     | 5,90 ± 0,02 <sup>b</sup>     | 6,10 ± 0,09 <sup>b</sup>     |

Os valores na mesma coluna, contendo as mesmas letras, na mesma seção, não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

Vale ressaltar, que as maiores alterações de umidade,  $A_w$ , dureza, pH e acidez avaliadas foram identificadas na farinha sem embalagem (controle), comparando com a farinha acondicionada. Assim, destaca-se a importância da embalagem na estabilidade do produto durante o armazenamento, o que pode agregar valor à cadeia produtiva e conquistar novos mercados.

Tanto o valor inicial da umidade da farinha de mandioca Copioba, como os valores ao longo do armazenamento nas diferentes embalagens (6,23 a 8,44%, Tabela 3) são similares ao intervalo de umidade de diferentes farinhas de Copioba (4,64 a 7,98%) relatados por Matos et al. (2012).

Chukwu e Abdullahi (2015) relatam que a umidade da farinha de mandioca embalada em filmes de polietileno por três semanas, aumentou de 3,50 a 5,69%, portanto sofreu uma variação maior do que a do presente estudo (6,23 a 6,40%, Figura 2a).

Aryee et al. (2006) relatam intervalos maiores de umidade de farinha não embalada de 31 diferentes cultivares de mandioca (3,21 a 11,75%) e Elemo et al. (2014) valores maiores, com menor variação (10,38-11,58%), para a farinha de mandioca africana.

Segundo Ogiehor e Ikenebomeh (2006), o teor de umidade em muitos produtos depende de fatores como a localização, tempo de armazenamento e método de processamento. O presente estudo demonstrou que além desses fatores, as propriedades do material da embalagem também exercem grande influência na variação desse parâmetro durante estocagem.

A variação observada no PEBD deve-se a maior permeabilidade ao vapor d'água do filme (Tabela 1), que por sua vez pode ser resultante da sua estrutura molecular. A maior variação deste parâmetro no controle está associada à exposição do produto à umidade da câmara climática (UR 60%). Alimentos secos podem absorver umidade do ambiente durante armazenamento até que o equilíbrio seja atingido (AMADI; ADEBOLA, 2008).

A farinha de mandioca não deve ter o teor de umidade superior a 13% durante o transporte e armazenamento (CODEX STAND 176, 1989; BRASIL 2011), e conforme essa condição, todas as amostras acondicionadas em diferentes embalagens e o controle mantiveram o teor abaixo do valor preconizado.

No presente estudo, a  $A_w$  e a umidade apresentaram grandes variações entre as embalagens avaliadas (Figura 2, Tabela 3). Segundo Agrahar-Murugkar e Jha

(2011), devido às propriedades higroscópicas da farinha, a mudança na  $A_w$  está relacionada com a variação do percentual de umidade durante o período de armazenamento. Atribui-se a isto, as diferentes permeabilidades ao vapor d'água constatados para cada embalagem utilizada no acondicionamento (Tabela 1), que favoreceram o aumento da umidade, bem como da atividade de água. A  $A_w$  influencia a capacidade de sorção dos alimentos e o equilíbrio do teor de umidade, e isso pode ser resultante das variações da umidade relativa e da temperatura do ambiente. Oscilações de 5°C na temperatura e 5% de umidade favorecem uma sensível variação entre estes parâmetros (MANNHEIM et al., 1994; DURAKOVA; MENKOV, 2005; FAMUREWA et al., 2012). De acordo com Kulchan et al. (2010), a alteração da textura, representada pela dureza, é devido ao fato de que a uma baixa  $A_w$  e baixo percentual de umidade, constatados no tempo inicial do armazenamento da farinha de mandioca, está associado um pequeno número de moléculas de água disponível. O aumento destes dois índices, devido à permeabilidade ao vapor d'água das embalagens, é suficiente para preencher o volume livre (a um nível microscópico), que conduz a maiores interações entre a água e outros componentes moleculares, alterando a dureza da farinha.

Considerando todas as embalagens, as variações do pH da farinha de mandioca Copioba (4,83 a 5,16, Tabela 3) são menores do que as obtidas por Aryee et al. (2006), de 4,99 a 8,15, para farinha em 31 cultivares de mandioca, sem acondicionamento. Sobretudo, este parâmetro é um dos fatores mais importantes, uma vez que afeta a estabilidade microbiana, atuando na limitação da capacidade de desenvolvimento de micro-organismos no alimento (KOKA; WEIMER, 2000; STONER et al., 2004).

A acidez confere característica sensorial que se manifesta em valores menores ou maiores do parâmetro, conforme o processo de fabricação, para atender determinados padrões e hábitos de consumo, típicos de cada região consumidora. Os teores de acidez da farinha analisada variaram de 5,82 a 6,51 meqNaOH/100g. Segundo a Instrução Normativa 52/2011 (BRASIL, 2011), todas as amostras acondicionadas em diferentes embalagens, apresentaram alta acidez, com valores maiores do que o estabelecido, de 3,00 meqNaOH/100g.

Na produção da farinha de mandioca Copioba, a massa triturada fica exposta por um longo período à temperatura ambiente, principalmente na etapa relativa à

prensagem, resultando em fermentação espontânea e, conseqüente, aumento da acidez do produto (BRANCO et al., 2012).

Com 120 dias de armazenamento, os valores de acidez da farinha de mandioca Copioba acondicionada em PEBD e controle apresentam diferença significativa ( $p < 0,05$ ) comparando com as demais embalagens (PEAD, PP, PPBM). Esse comportamento pode estar relacionado com a alta permeabilidade ao vapor d'água do filme de PEBD (Tabela 1), associado ao aumento da umidade e  $A_w$  (Tabela 2), favorecendo processos químicos ou metabólicos que levam a alterações na acidez.

Segundo a Instrução Normativa 52/2011 (BRASIL, 2011), a farinha de mandioca Copioba durante toda a estocagem, independente da condição testada (Tabela 3), é classificada como de alta acidez ( $> 3,00$  meqNaOH/100g). Matos et al. (2012) relatam para farinha de mandioca Copioba não acondicionada em embalagens herméticas, comercializadas nas feiras de Salvador (Bahia), valores de acidez menores (1,81 a 4,71 meqNaOH/100g) dos obtidos no presente estudo. Vale ressaltar que as farinhas produzidas artesanalmente em casas de farinha passam por processos descontínuos e heterogêneos, que podem resultar em grandes variações da acidez no produto.

### **3.3 Cor da farinha de mandioca Copioba durante armazenamento nas diferentes embalagens**

O tratamento dos dados experimentais dos parâmetros de cor ( $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ ) da farinha acondicionada em diferentes embalagens resultou em comportamentos quadráticos ao longo do armazenamento (Figura 3a, 3b e 3c).

Os dados apresentam ajustes satisfatórios para cada parâmetro ao longo do tempo de armazenamento, com altos coeficientes de determinação (Tabela 4). A falta de ajuste foi não significativo ( $p > 0,05$ ) e os parâmetros das equações (A, B, C) foram significativos ( $p < 0,05$ ).

A luminosidade ( $L^*$ , ou brilho) variou de forma mais acentuada na farinha de mandioca acondicionada na embalagem de PP e no controle (Figura 3a), com valores mínimos (52,97 e 53,48, respectivamente), durante o armazenamento. Independente da embalagem, os dados de luminosidade mínima foram detectados entre 74 e 94 dias de estocagem.

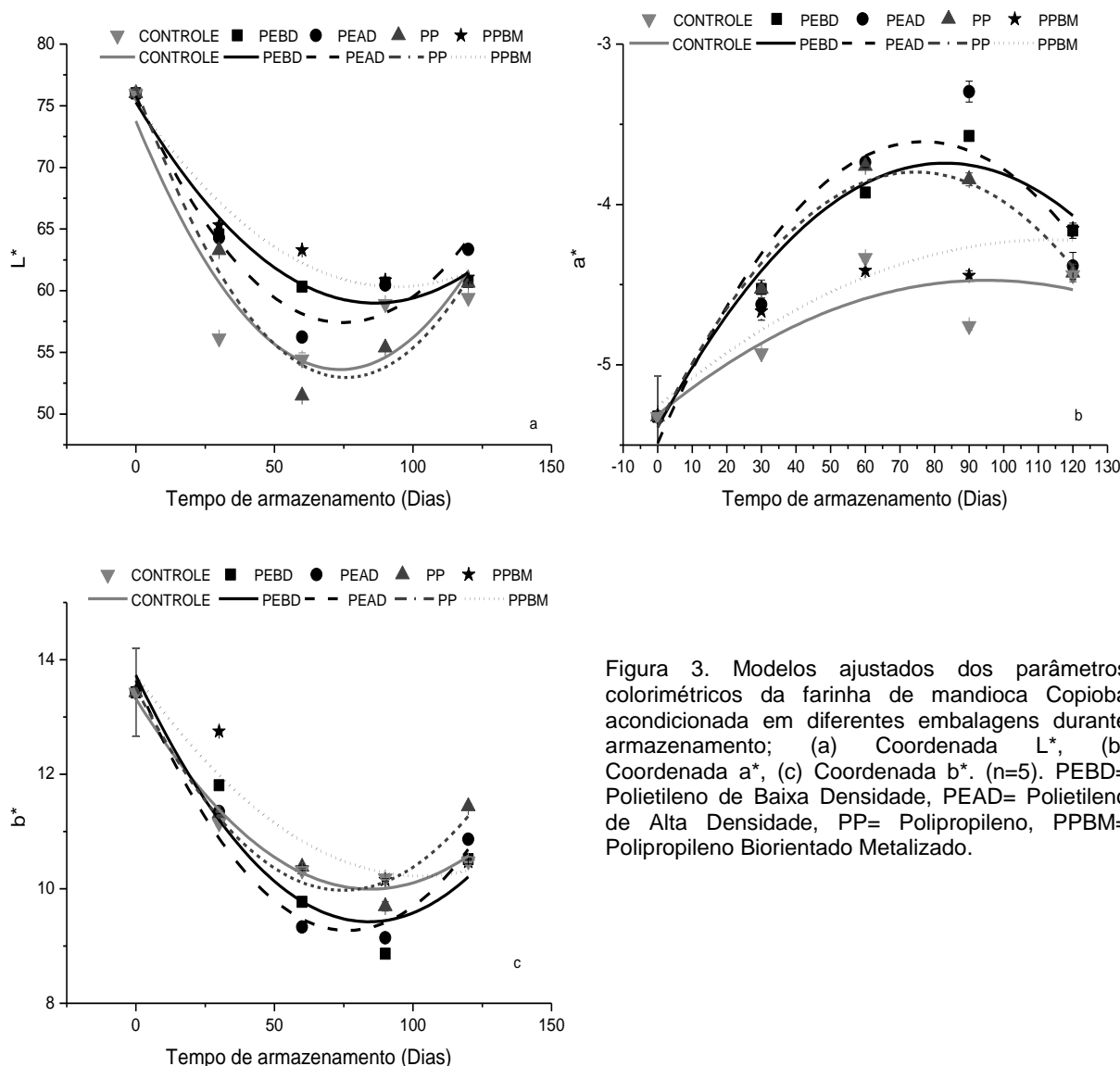


Figura 3. Modelos ajustados dos parâmetros colorimétricos da farinha de mandioca Copioba acondicionada em diferentes embalagens durante armazenamento; (a) Coordenada L\*, (b) Coordenada a\*, (c) Coordenada b\*. (n=5). PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

Tabela 4. Equações ( $y=A+Bx+Cx^2$ ) e coeficientes de determinação dos modelos de regressão das coordenadas L\*, a\* e b\*.

| Embalagens | Parâmetros  |  |   |
|------------|---|--|---|
|            | L*  | a*   | b*  |
| CONTROLE   | $y=73,7581-0,5477x+0,0037x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,83 | $y=-5,3114+0,0176x-0,00009x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,75 | $y=13,3203-0,0785x+0,0004x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,98 |
| PEBD       | $y=75,2810-0,3772x+0,0022x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,97 | $y=-5,3887+0,0396x-0,0002x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,96  | $y=13,7289-0,1024x+0,0006x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,93 |
| PEAD       | $y=75,8162-0,4925x+0,0033x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,95 | $y=-5,4882+0,0489x-0,00032x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,88 | $y=13,6389-0,1143x+0,0007x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,97 |
| PP         | $y=76,4606-0,6206x+0,0041x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,96 | $y=-5,3870+0,0426x-0,00028x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,97 | $y=13,5096-0,0946x+0,0006x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,96 |
| PPBM       | $y=75,2259-0,3179x+0,0017x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,96 | $y=-5,2579+0,0182x-0,00008x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,93 | $y=13,7324-0,0681x+0,0003x^2$<br>R <sup>2</sup> =0,90 |

PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado (n=5).

A coordenada de cromaticidade  $a^*$  das farinhas (Figura 3b) apresentou valores máximos que variaram entre 76 e 114 dias de armazenamento, com destaque para a farinha acondicionada em PPBM, cujo valor foi -5,15. Considerando que este componente de cor varia de (-60) verde ao (+60) vermelho, nas farinhas analisadas, houve maior tendência para o verde, porém de pouca intensidade. Para essa coordenada, não houve diferença significativa ( $p>0.05$ ) aos 30 e 120 dias de armazenamento (Tabela 5).

A coordenada de cromaticidade  $b^*$  (Figura 3c), que varia de (-60) azul até (+60) amarelo, apresentou valores mínimos entre 79 a 114 dias de armazenamento da farinha, mostrando tendência ao amarelo independente da forma de estocagem, com destaque para a acondicionada em PEAD, com mínimo de 8,97.

Ao final do armazenamento (120 dias) observa-se que a farinha armazenada em PP apresentou o maior valor para esse parâmetro. Destaca-se que as variações menos acentuadas foram identificadas na farinha acondicionada em PPBM.

Os componentes  $a^*$  e  $b^*$  associados, indicaram uma tendência ao marrom claro amarelado. A intensidade da cor da farinha de mandioca Copioba está relacionada com o processamento, que passa por torrefação a temperaturas de 60°C a 125°C, e isso pode favorecer o escurecimento não enzimático através da reação de Maillard ou caramelização. Assim, as condições de armazenamento, a composição da farinha de mandioca Copioba e a  $A_w$  que ao final variou entre 0,3-0,4 (Tabela 3), podem ter contribuído, para a reação de Maillard, contribuindo para esta tonalidade da cor (BADRIE; MELLOWES, 1991; CHINNICH et al., 2009; SHIBAO; BASTOS, 2011; NOMI et al., 2013).

A presença de carotenóides na mandioca pode também ter favorecido as alterações da cor da farinha de mandioca Copioba. Segundo Chukwu e Abdullahi (2015), a redução inicial do teor de carotenóides totais na farinha é proveniente das etapas de processamento. O efeito da exposição ao calor durante o processamento da farinha tem sido descrito como um catalisador para a oxidação que conduz à degradação de carotenóides (OLIVEIRA et al., 2010). Entretanto, estudos verificam uma diminuição contínua na concentração de carotenóides durante o armazenamento da farinha de mandioca, de tal modo que a maior perda dos pigmentos acompanha o comportamento da oxidação de lipídios, em  $A_w$  de água reduzida (CHUKWU; ABDULLAHI, 2015; PATEIRO et al., 2015; OPARA et al., 2016).

Tabela 5. Teste de médias entre as coordenadas L\*, a\* e b\* da farinha de mandioca Copioba.

| Parâmetros | Embalagens | Tempo de armazenamento |                          |                          |                           |                            |
|------------|------------|------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|----------------------------|
|            |            | T=0                    | T= 30 dias               | T= 60 dias               | T= 90 dias                | T= 120 dias                |
| L*         | CONTROLE   |                        | 56,14± 0,15 <sup>d</sup> | 54,45± 0,49 <sup>d</sup> | 58,93± 0,08 <sup>b</sup>  | 59,44± 0,08 <sup>d</sup>   |
|            | PEBD       |                        | 64,55± 0,02 <sup>b</sup> | 60,33± 0,07 <sup>b</sup> | 60,64± 0,08 <sup>a</sup>  | 60,69 ± 0,04 <sup>bc</sup> |
|            | PEAD       | 76,00 ± 0,29           | 64,27± 0,10 <sup>b</sup> | 56,22± 0,09 <sup>c</sup> | 60,45± 0,07 <sup>a</sup>  | 63,35± 0,04 <sup>a</sup>   |
|            | PP         |                        | 63,28± 0,06 <sup>c</sup> | 51,47± 0,06 <sup>e</sup> | 55,37± 0,08 <sup>c</sup>  | 60,62± 0,06 <sup>c</sup>   |
|            | PPBM       |                        | 65,31± 0,22 <sup>a</sup> | 63,29± 0,04 <sup>a</sup> | 60,84± 0,05 <sup>a</sup>  | 61,06± 0,04 <sup>b</sup>   |
| a*         | CONTROLE   |                        | -4,92± 0,01 <sup>b</sup> | -4,33± 0,02 <sup>b</sup> | -4,75± 0,02 <sup>d</sup>  | -4,44± 0,02 <sup>b</sup>   |
|            | PEBD       |                        | -4,52± 0,05 <sup>a</sup> | -3,92± 0,01 <sup>a</sup> | -3,57± 0,02 <sup>ab</sup> | -4,16± 0,04 <sup>a</sup>   |
|            | PEAD       | -5,32 ± 0,25           | -4,62± 0,04 <sup>a</sup> | -3,73± 0,03 <sup>a</sup> | -3,29± 0,06 <sup>a</sup>  | -4,38± 0,08 <sup>a</sup>   |
|            | PP         |                        | -4,52± 0,05 <sup>a</sup> | -3,76± 0,02 <sup>a</sup> | -3,84± 0,04 <sup>b</sup>  | -4,42± 0,05 <sup>a</sup>   |
|            | PPBM       |                        | -4,66± 0,05 <sup>a</sup> | -4,41± 0,01 <sup>b</sup> | -4,44± 0,03 <sup>c</sup>  | -4,15± 0,01 <sup>a</sup>   |
| b*         | CONTROLE   |                        | 11,14± 0,05 <sup>b</sup> | 10,32± 0,06 <sup>a</sup> | 10,18± 0,01 <sup>a</sup>  | 10,48± 0,07 <sup>b</sup>   |
|            | PEBD       |                        | 11,80± 0,06 <sup>b</sup> | 9,77± 0,06 <sup>ab</sup> | 8,86± 0,03 <sup>b</sup>   | 10,51± 0,01 <sup>b</sup>   |
|            | PEAD       | 13,43 ± 0,77           | 11,35± 0,04 <sup>b</sup> | 9,33± 0,03 <sup>b</sup>  | 9,13± 0,02 <sup>b</sup>   | 10,86± 0,04 <sup>ab</sup>  |
|            | PP         |                        | 11,31± 0,06 <sup>b</sup> | 10,38± 0,02 <sup>a</sup> | 9,69± 0,08 <sup>ab</sup>  | 11,44± 0,04 <sup>a</sup>   |
|            | PPBM       |                        | 12,75± 0,03 <sup>a</sup> | 10,36± 0,04 <sup>a</sup> | 10,15± 0,02 <sup>a</sup>  | 10,47± 0,03 <sup>b</sup>   |

Os valores na mesma coluna, contendo as mesmas letras, na mesma seção, não apresentaram diferenças significativas ( $p>0,05$ ). PEBD= Polietileno de baixa densidade, PEAD= Polietileno de alta densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno biorientado metalizado.

Dias e Leonel (2006) caracterizaram farinhas de mandioca de várias regiões do Brasil e relatam valores do componente L\* entre 78,43 a 92,8. No presente estudo foi registrado valores abaixo desta faixa (76,00 a 51,47, Tabela 5). Em relação à coordenada a\* das farinhas reportadas pelos autores, houve uma variação de -6,33 a 4,10, similar a obtida no presente estudo (-5,32 a -3,29). Com relação à coordenada b\*, a faixa apresentada na caracterização das diferentes farinhas foi desde 6,33 a 38,77, de modo que os valores obtidos no presente estudo encontram-se dentro desta faixa (13,43 a 8,86).

As menores alterações da dureza (Figura 2, Tabela 3) e da coloração (Figura 3, Tabela 5) foram obtidas na farinha embalada em PP e PPBM, e são aspectos muito importantes, pois estão relacionadas à identidade e notoriedade da farinha de mandioca Copioba produzida na região do Vale do Copioba, Bahia, Brasil.

### **3.4 Ácidos graxos da farinha de mandioca Copioba durante estocagem nas diferentes embalagens**

Na fração lipídica da farinha de mandioca Copioba armazenada nas diferentes embalagens e no controle foram identificados 6 ácidos graxos (Tabela 6). Os majoritários (em mg/g) foram: C16:0 ( $129,43 \pm 2,10$  a  $46,55 \pm 0,22$ ), C18:1c ( $164,85 \pm 1,78$  a  $55,51 \pm 0,16$ ) e C18:2 ( $124,22 \pm 1,17$  a  $36,79 \pm 0,09$ ), independente da embalagem e tempo de estocagem. Os principais ácidos graxos identificados em 41 cultivares de mandioca são os mesmos da farinha de mandioca Copioba (Teles et al., 1985). Para farinha de mandioca comercial, Abe e Lindsay (1979) relatam: C16:0 (32,7 mg/g), C18:0 (1,5 mg/g), C18:1 (43,7 mg/g), C18:2 (16,6 mg/g) e C18:3 (5,5 mg/g).

Considerando a rápida diminuição dos ácidos graxos até 60 dias de armazenamento, (Tabela 6), esta diferença nos teores pode ser resultado da rápida degradação da fração lipídica. López-Duarte e Vidal-Quintanar (2009), também relatam a redução do ácido esteárico (C18:0) da farinha de milho armazenada por 148 dias (3,74 a 0,00 %), e Duarte e Quintanar (2009) utilizam a oxidação do ácido linoléico como marcador para a vida de prateleira desta mesma farinha.

Nas quatro embalagens e no controle observa-se uma grande redução da concentração dos ácidos graxos da farinha em 60 dias de armazenamento (Tabela 6). Após este período um comportamento particular foi observado para cada ácido graxo. As menores reduções tanto dos ácidos saturados graxos como dos insaturados foram obtidas na farinha embalada em PP e controle, enquanto as maiores reduções foram



em PEAD e PPBM. De maneira geral, os teores dos ácidos graxos individuais da farinha armazenada em PEAD e PPBM não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) no final do armazenamento.

Tabela 6. Efeito das diferentes embalagens na variação dos ácidos graxos (mg/g) da farinha de mandioca Copioba.

| Ácidos graxos | Embalagens | T=0                        | T= 60 dias                 | T= 120 dias               |
|---------------|------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|
| C16:0         | PEBD       |                            | 58,04 ± 0,36 <sup>b</sup>  | 58,44 ± 3,75 <sup>b</sup> |
|               | PEAD       | 129,43 ± 2,10 <sup>a</sup> | 44,71 ± 0,02 <sup>d</sup>  | 70,43 ± 2,36 <sup>a</sup> |
|               | PP         |                            | 59,73 ± 0,69 <sup>a</sup>  | 46,55 ± 0,22 <sup>c</sup> |
|               | PPBM       |                            | 49,41 ± 0,15 <sup>c</sup>  | 68,54 ± 0,65 <sup>a</sup> |
|               | CONTROLE   |                            | 58,88 ± 0,06 <sup>ab</sup> | 56,06 ± 0,01 <sup>b</sup> |
| C18:0         | PEBD       |                            | 8,15 ± 0,03 <sup>a</sup>   | 4,94 ± 0,60 <sup>a</sup>  |
|               | PEAD       |                            | 3,60 ± 0,04 <sup>d</sup>   | 5,01 ± 0,44 <sup>a</sup>  |
|               | PP         | 13,98 ± 3,80 <sup>a</sup>  | 5,40 ± 0,71 <sup>b</sup>   | 3,51 ± 0,04 <sup>b</sup>  |
|               | PPBM       |                            | 4,68 ± 0,02 <sup>bc</sup>  | 4,77 ± 0,06 <sup>a</sup>  |
|               | CONTROLE   |                            | 4,33 ± 0,05 <sup>cd</sup>  | 4,36 ± 0,02 <sup>ab</sup> |
| C18:1c        | PEBD       |                            | 71,83 ± 0,43 <sup>b</sup>  | 69,65 ± 5,29 <sup>b</sup> |
|               | PEAD       |                            | 53,96 ± 0,22 <sup>d</sup>  | 84,47 ± 2,57 <sup>a</sup> |
|               | PP         | 164,85 ± 1,78 <sup>a</sup> | 74,29 ± 0,77 <sup>a</sup>  | 55,51 ± 0,16 <sup>c</sup> |
|               | PPBM       |                            | 60,56 ± 0,00 <sup>c</sup>  | 83,07 ± 0,77 <sup>a</sup> |
|               | CONTROLE   |                            | 72,24 ± 0,01 <sup>b</sup>  | 68,72 ± 0,02 <sup>b</sup> |
| C18:1t        | PEBD       |                            | 1,67 ± 0,02 <sup>a</sup>   | 1,12 ± 0,03 <sup>bc</sup> |
|               | PEAD       |                            | 0,82 ± 0,01 <sup>c</sup>   | 1,36 ± 0,08 <sup>a</sup>  |
|               | PP         | 4,04 ± 0,03 <sup>a</sup>   | 1,09 ± 0,07 <sup>b</sup>   | 0,97 ± 0,12 <sup>c</sup>  |
|               | PPBM       |                            | 0,96 ± 0,09 <sup>bc</sup>  | 1,23 ± 0,03 <sup>ab</sup> |
|               | CONTROLE   |                            | 1,02 ± 0,15 <sup>bc</sup>  | 1,08 ± 0,02 <sup>bc</sup> |
| C18:2         | PEBD       |                            | 54,9 ± 0,4 <sup>b</sup>    | 45,70 ± 4,01 <sup>b</sup> |
|               | PEAD       |                            | 41,8 ± 0,3 <sup>d</sup>    | 56,80 ± 1,65 <sup>a</sup> |
|               | PP         | 124,22 ± 1,17 <sup>a</sup> | 56,6 ± 0,2 <sup>a</sup>    | 36,79 ± 0,09 <sup>c</sup> |
|               | PPBM       |                            | 45,3 ± 0,1 <sup>c</sup>    | 55,46 ± 0,17 <sup>a</sup> |
|               | CONTROLE   |                            | 56,1 ± 0,1 <sup>a</sup>    | 48,44 ± 0,05 <sup>b</sup> |
| C18:3         | PEBD       |                            | 14,17 ± 0,12 <sup>b</sup>  | 13,22 ± 1,16 <sup>b</sup> |
|               | PEAD       |                            | 12,87 ± 0,52 <sup>c</sup>  | 16,37 ± 0,26 <sup>a</sup> |
|               | PP         | 35,18 ± 0,38 <sup>a</sup>  | 16,58 ± 0,22 <sup>a</sup>  | 10,86 ± 0,15 <sup>c</sup> |
|               | PPBM       |                            | 13,50 ± 0,14 <sup>bc</sup> | 15,68 ± 0,05 <sup>a</sup> |
|               | CONTROLE   |                            | 16,52 ± 0,01 <sup>a</sup>  | 13,76 ± 0,03 <sup>b</sup> |

Os valores na mesma coluna, contendo as mesmas letras na mesma seção (C16:0, C18:0, C18:1c, C18:1t, C18:2, C18:3) não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

Na farinha de mandioca, o ácido oleico (C18:1) foi encontrado majoritariamente na conformação *cis*, e em menor concentração na *trans*. A farinha contida na embalagem de PEBD e no controle não apresentaram diferença significativa ( $p > 0,05$ ) em relação ao C18:1c. Ao final do tempo de armazenamento (120 dias), a farinha de mandioca Copioba acondicionada nas embalagens de PEAD e PPBM apresentou os maiores níveis de ácido oleico *cis* e *trans*, sem diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre ambos.

Apesar do baixo nível de lipídios totais da farinha de mandioca Copioba ( $\leq 1,0\%$ ), o teor dos somatórios de ácidos graxos insaturados no tempo inicial é alto ( $\approx 60\%$ ), e o de poli-insaturados também ( $\approx 35\%$  de C18:2n6; C18:2n3 no tempo inicial), e estes apresentam maior possibilidade de oxidação (Tabela 6), o que pode resultar no aumento da oxidação e menor notoriedade da farinha de mandioca Copioba independente da forma de estocagem.

Constata-se que, assim como para os ácidos graxos individuais, os somatórios iniciais de saturados (140 mg/g) e de insaturados (330 mg/g) da farinha de mandioca Copioba diminuem de forma mais acentuada até 60 dias, comparado ao período de 60 a 120 dias, independente da forma de estocagem. Ocorreu uma redução de 55-66% no somatório de saturados, e de 63-67% no somatório de insaturados da farinha em 60 dias de estocagem, dependendo da embalagem ou controle. No segundo período, para ambos os parâmetros constata-se três comportamentos diferentes: os saturados e insaturados da farinha controle e da embalada em PEBD mantiveram-se estáveis; das embaladas em PEAD e em PPBM sofrem aumentos; e da embalada em PP continuam a diminuir de uma forma não tão acentuada quanto no primeiro estágio.

De acordo com Toci et al. (2013), parte da pequena fração de triacilgliceróis da farinha pode estar associada a outras estruturas químicas, por exemplo, proteínas e carboidratos, e somente dissociar-se durante a estocagem, justificando os aumentos de ácidos graxos individuais e dos somatórios de saturados e insaturados ocorridos após 60 dias de armazenamento da farinha embalada PEAD e PPBM (Tabela 6).

Constata-se que na farinha armazenada nas embalagens que mantém a *Aw* do produto próximas a 0,2 por mais tempo (PPBM, PEAD, e PP, Figura 2b) ocorre rápida redução tanto dos somatórios de ácidos graxos saturados como de insaturados. Entretanto, na farinha sem embalagem e a armazenada em PEBD que apresentaram um aumento maior da *Aw* (atingindo 0,4 após 60 dias de armazenamento, Figura 2b) a redução dos somatórios de ácidos graxos saturados e insaturados foi gradual. Verifica-

se, portanto, que a farinha que foi mantida com valores de  $A_w$  próximos a 0,2 resulta numa máxima oxidação de lipídios e que na mantida em  $A_w$  maiores (próximas a 0,4) ocorre menor degradação oxidativa.

Em  $A_w$  menores, as taxas de oxidação de lipídios são elevadas em comparação com  $A_w$  em torno a 0,4. Portanto, a  $A_w$  das farinhas exerce profunda influência na velocidade de reação de oxidação dos ácidos graxos e conseqüentemente na formação de voláteis (CHOE; OH, 2013; PATEIRO et al., 2015).

O efeito da  $A_w$  em alimentos tem sido extensivamente estudado. Em geral, a oxidação lipídica é menor em  $A_w$  próximas à monocamada de água, em torno de 0,4 para a maioria dos alimentos, devido a uma diminuição do efeito catalítico de metais de transição, de extinção de radicais livres e de oxigênio e/ou retardo da decomposição de hidroperóxidos. No entanto, a oxidação de lipídios aumenta rapidamente em  $A_w$  abaixo ou acima da monocamada (PARTANEN et al., 2008; MINKYU et al., 2010; KULCHAN et al., 2010), principalmente durante processamento e/ou armazenamento. Márquez-Castillo e Vidal-Quintanar (2011) relatam o aumento da vida de prateleira de farinha de milho comercial pela redução da oxidação lipídica.

Neste contexto, a qualidade da farinha de mandioca Copioba pode ser grandemente afetada por pequenas mudanças dentro do intervalo de  $A_w$  entre 0,1 a 0,4 em função da embalagem usada e, conseqüentemente, a estabilidade oxidativa e formação de voláteis, os quais têm como principal consequência o aparecimento do ranço.

Entretanto, segundo Stewart-Jones (2009), a alteração no teor dos ácidos graxos pode sugerir que a farinha de mandioca contém enzimas (lipases) e que a hidrólise dos triglicerídeos é causada por essas enzimas. As diferentes condições ocasionadas pelas propriedades de barreira dos filmes, como  $A_w$  e umidade, podem induzir, portanto, reações de hidrólise dos triacilgliceróis da farinha de mandioca.

### **3.5 Desenvolvimento microbiano na farinha de mandioca Copioba**

Os resultados obtidos para o desenvolvimento de bolores, leveduras e *B. cereus* na farinha armazenada nas diferentes embalagens e na não embalada (controle) por até 120 dias estão relacionados na Tabela 7.

As contagens das unidades formadoras de colônias ( $\log \text{UFC} \cdot \text{g}^{-1}$ ) de bolores e leveduras demonstraram que houve desenvolvimento durante os 120 dias de

armazenamento (Tabela 7). Os valores de bolores e leveduras aumentaram aproximadamente 50% depois de 120 dias de armazenamento da farinha no PP e PPBM, 60% no PEBD e PEAD, e 150% no controle.

Como se pode observar na Tabela 7, a contagem de *B.cereus* na farinha variou de log UFC.g<sup>-1</sup> a 3,4 log UFC.g<sup>-1</sup> e o controle deste micro-organismo é sempre motivo de preocupação nas indústrias de alimentos. Os valores de *B. cereus* da farinha aumentaram 100% ao passar do dia zero para 120 dias de armazenamento nas embalagens de PEAD, PP e PPBM enquanto em PEBD e controle aumentaram aproximadamente 300%.

Tabela 7. Monitoramento do crescimento microbiano da farinha de mandioca Copioba acondicionada em diferentes embalagens durante armazenamento.

| Micro-organismos                               | Embalagens | T= 0 | T= 30 dias | T= 60 dias | T= 90 dias | T= 120 |
|--|------------|------|------------|------------|------------|--------|
| Bolores e leveduras (log UFC.g <sup>-1</sup> ) | CONTROLE   |      | 2,90       | 3          | 4          | 4,77   |
|  | PEBD       |      | 2,30       | 3,47       | 4,69       | 4      |
|  | PEAD       | 2    | 2,30       | 3,47       | 3,30       | 4      |
|  | PP         |      | 2          | 2,60       | 3          | 3      |
|  | PPBM       |      | 2          | 2          | 3,30       | 3,30   |
| <i>B. cereus</i> (log UFC.g <sup>-1</sup> )    | CONTROLE   |      | 2,30       | 3          | 2,77       | 3,47   |
|  | PEBD       |      | 2,30       | 3,30       | 2,60       | 3,30   |
|  | PEAD       | <1   | 2          | 2,30       | 2,30       | 2      |
|  | PP         |      | 2          | 2,30       | 2          | 2      |
|  | PPBM       |      | <1         | <1         | 1,60       | 2      |

PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

A farinha de mandioca Copioba é um produto obtido pelo processo de desidratação, e a secagem dos alimentos interrompe o crescimento microbiano, mas não elimina todos os micro-organismos presentes. Assim, embora a farinha apresente baixa umidade, os micro-organismos que não podem crescer ou se reproduzir, podem permanecer viáveis. Esse parâmetro é o fator mais importante no processo de deterioração de farinha de mandioca durante o armazenamento, pois com o aumento da umidade da farinha, os fungos podem se proliferar e causar deterioração do produto (OGBONNAYA, 2015).

O desenvolvimento de bolores e leveduras conduz a uma grande alteração na composição química de produtos armazenados (AMADI; ADEBOLA, 2008). Segundo a Organização Africana para Padronização (2012), o limite permitido de bolores e leveduras na farinha de mandioca é de  $3\log \text{ UFC.g}^{-1}$ . Dentre as farinhas embaladas e não embalada, os filmes de PP e PPBM apresentaram os melhores resultados, de  $3\log \text{ UFC.g}^{-1}$  e  $3,3\log \text{ UFC.g}^{-1}$ , respectivamente, em 120 dias de armazenamento.

Assim, as embalagens de PP e PPBM foram as mais eficazes na proteção do produto, comparativamente ao controle, que apresentou crescimento acentuado de bolores e leveduras. A presença desses micro-organismos representa um perigo à saúde pública, visto que alguns gêneros de fungos filamentosos produzem aflotoxinas, que podem ser carcinogênicas (GIBSON; HOCKING, 1997).

Uma vez que os micro-organismos estão amplamente distribuídos no solo e na atmosfera, a contaminação da farinha durante o processamento e manuseio torna-se facilitada. O *B. cereus* é distribuído de forma semelhante na natureza e possui endosporos que são altamente resistentes ao calor, desidratação e outros fatores destrutivos, o que explica sua presença após o processo de torração da farinha de mandioca Copioba (YUSUF et al., 1992).

A contagem de fungos na farinha de mandioca foi maior que a contagem bacteriana, ao final do armazenamento, e isso pode ser consequência da capacidade dos fungos em suportar condições ambientais adversas, tais como baixo teor de umidade, baixa atividade de água e baixo pH (OGIEHOR; IKENEBOMEH, 2006; CHUKWU; ABDULLAHI, 2015). Esses resultados estão de acordo com Chukwu e Abdullahi (2015), ao mostrar o crescimento microbiano na farinha de mandioca embalada, influenciado pelo teor de umidade e pelo período de estocagem.

O aumento registrado na contagem de fungos e bactérias viáveis em todas as amostras armazenadas em diferentes embalagens (Tabela 7) é atribuído ao teor de umidade, atividade de água e disponibilidade de nutrientes, o que sugerem um meio favorável a sua proliferação (OGBONNAYA, 2015). Para Adejumo e Raji (2012) isto é favorecido pela permeabilidade dos materiais da embalagem aos gases atmosféricos, tais como oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água.

### **3.6 Ácidos orgânicos hidrossolúveis da farinha de mandioca Copioba na embalagem selecionada**

Dentre as embalagens utilizadas para o acondicionamento da farinha de mandioca Copioba, a de PPBM apresentou o melhor desempenho na manutenção da estabilidade do produto. Em virtude disto, foi feita a avaliação dos ácidos orgânicos hidrossolúveis da farinha acondicionada nesta embalagem e no controle durante 120 dias de armazenamento.

Os principais ácidos orgânicos da farinha de mandioca Copioba foram separados por CLAE-UV buscando avaliar as variações das concentrações entre farinha não acondicionada (Controle) e acondicionada (PPBM). A identificação foi realizada por comparação do tempo de retenção ( $t_R$ ) dos picos das amostras com o de padrões de diferentes ácidos orgânicos, separados nas mesmas condições cromatográficas. Os ácidos identificados foram os málico, pirúvico, acético e lático. As equações das curvas de calibração usadas para a quantificação de cada ácido, assim como os valores de  $R^2$ , constam na Tabela 8.

Tabela 8. Equações das retas das curvas de calibração empregadas para a quantificação dos ácidos orgânicos da farinha de mandioca Copioba.

| Padrão de ácido orgânico | Equação da reta        | $R^2$  |
|--------------------------|------------------------|--------|
| Ácido málico             | $y = 562,17x - 818,15$ | 0,9822 |
| Ácido pirúvico           | $y = 30099x - 4603,3$  | 0,9929 |
| Ácido acético            | $y = 1819,9x - 4628,3$ | 0,9683 |
| Ácido lático             | $y = 498,66x + 431,87$ | 0,9969 |

De maneira geral, houve variação nas concentrações dos ácidos orgânicos da farinha, mas esta foi mais pronunciada quando a farinha foi embalada em PPBM do que quando foi mantida sem embalagem (Tabela 9). Dentre os ácidos identificados, o ácido pirúvico apresentou a menor concentração, com valores variando de 0,56 a 0,59  $\mu\text{g/g}$  na farinha embalada no filme de PPBM, e de 0,58 a 0,66  $\mu\text{g/g}$  no controle, sem diferença significativa ( $p > 0,05$ ) entre a farinha embalada e não embalada. Os teores de ácido málico apresentaram diferença significativa ( $p < 0,05$ ) aos 30 e 90 dias de armazenamento.

A concentração do ácido acético oscilou de forma mais acentuada no controle, com diferença significativa ( $p < 0,05$ ) entre a farinha controle e a farinha acondicionada em PPBM, entretanto apenas após 60 dias de armazenamento. A concentração do ácido lático na farinha embalada no filme de PPBM apresentou uma pequena variação de 33,19 a 35,85  $\mu\text{g/g}$ , e no controle, os valores oscilaram numa faixa de 33,19 a 39,01

µg/g, durante o armazenamento, apresentando diferença significativa ( $p < 0,05$ ) em 120 dias (Tabela 9).

Tabela 9. Composição de ácidos orgânicos hidrossolúveis (µg/g) na farinha de mandioca Copioba não acondicionada (controle) e acondicionada (PPBM).

| Ácidos         | Embalagens | T= 0       | T= 30 dias              | T= 60 dias              | T= 90 dias              | T= 120 dias             |
|----------------|------------|------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ácido málico   | CONTROLE   |            | 7,34±0,05 <sup>a</sup>  | 6,69±0,13 <sup>a</sup>  | 6,58±0,32 <sup>b</sup>  | 6,85±0,10 <sup>a</sup>  |
|                | PPBM       | 5,39±0,58  | 6,98±0,16 <sup>b</sup>  | 6,68±0,05 <sup>a</sup>  | 7,73±0,17 <sup>a</sup>  | 5,62±1,05 <sup>a</sup>  |
| Ácido pirúvico | CONTROLE   | 0,58±0,01  | 0,59±0,04 <sup>a</sup>  | 0,66±0,04 <sup>a</sup>  | 0,61±0,00 <sup>a</sup>  | 0,64±0,01 <sup>a</sup>  |
|                | PPBM       |            | 0,58±0,06 <sup>a</sup>  | 0,56±0,06 <sup>a</sup>  | 0,59±0,05 <sup>a</sup>  | 0,58±0,05 <sup>a</sup>  |
| Ácido acético  | CONTROLE   | 6,42±0,25  | 6,18±0,00 <sup>a</sup>  | 6,48±0,11 <sup>a</sup>  | 6,14±0,18 <sup>a</sup>  | 6,33±0,23 <sup>a</sup>  |
|                | PPBM       |            | 5,93±0,23 <sup>a</sup>  | 6,10±0,08 <sup>b</sup>  | 5,98±0,07 <sup>a</sup>  | 6,14±0,13 <sup>a</sup>  |
| Ácido láctico  | CONTROLE   | 33,19±1,82 | 34,36±0,94 <sup>a</sup> | 39,01±3,29 <sup>a</sup> | 34,00±0,99 <sup>a</sup> | 38,26±0,09 <sup>a</sup> |
|                | PPBM       |            | 34,82±0,65 <sup>a</sup> | 35,86±0,13 <sup>a</sup> | 35,44±0,42 <sup>a</sup> | 33,22±0,65 <sup>b</sup> |

Os valores na mesma coluna, contendo as mesmas letras, na mesma seção, não apresentaram diferenças significativas ( $p > 0,05$ ). PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado.

O amido, principal carboidrato presente na mandioca, por fermentação espontânea pode ser convertido a açúcares e ácidos, que pode ocorrer durante o processamento e armazenamento. A predominância de determinado ácido orgânico depende de vários fatores, entre eles a temperatura e a fermentação mais lenta, que é favorecida pela flora láctica. Analisando fermentações espontâneas na produção da farinha de mandioca, Brauman et al. (1996) encontrou predominantemente a fermentação láctica, confirmando o elevado teor de ácido láctico, comparativamente com os outros ácidos identificados.

### 3.7 Correlações entre os parâmetros avaliados durante o armazenamento da farinha de mandioca Copioba

Para identificar as correlações significativas entre os diversos parâmetros da farinha de mandioca Copioba armazenada em diferentes embalagens ao longo do tempo, uma análise estatística não paramétrica foi aplicada.

Os valores dos coeficientes de correlação de Spearman destas correlações estão apresentados na Tabela 10. Com base na análise estatística, uma significativa ( $p < 0,05$ ) influência foi detectada da umidade sobre a  $A_w$  da farinha embalada em PEBD, PEAD e o controle. Entretanto, em PPBM e PP, que mantêm a umidade da farinha em valores menores por mais tempo (Figura 2a), esta correlação não é significativa ( $p > 0,05$ ).

Como consequência, a umidade e a  $A_w$  apresentaram influências significativas ( $p < 0,05$ ) na dureza da farinha (Tabela 10). Os resultados revelaram que a  $A_w$  e a dureza tiveram alterações correlacionadas significativamente ( $p < 0,05$ ) de forma inversamente proporcional em todos os filmes e no controle. Entretanto, esta mesma influência da umidade sobre a dureza foi significativa ( $p < 0,05$ ) apenas nas farinhas embaladas no filme PEAD e no controle. Segundo Voogt et al. (2011), a textura (dureza) é um importante atributo sensorial que os consumidores consideram na apreciação de um produto. Os autores citam que durante o armazenamento de alimentos, a textura é perdida devido à absorção de água, e dependendo das condições, pode ser a partir do ambiente.

O crescimento de bolores e leveduras e a  $A_w$  foram significativamente correlacionados ( $p < 0,05$ ), com destaque para as farinhas embaladas nos filmes de PEAD ( $r_s = 0,90$ ), PP ( $r_s = 0,95$ ) e controle ( $r_s = 0,90$ ) (Tabela 10). Entretanto, o crescimento de *B. cereus* variou associado à umidade e  $A_w$  ( $p < 0,05$ ) na farinha acondicionada apenas no filme de PEBD e no controle. A proliferação de bolores e leveduras nas farinhas armazenadas nos filmes de PEBD, PEAD, PP e no controle, também correlacionaram-se negativamente com o índice de dureza, indicando que o desenvolvimento desses micro-organismos favorecidos pelo aumento da  $A_w$ , pode ter contribuído com a redução da dureza da farinha.

As componentes colorimétricas que sofreram influência significativa ( $p > 0,05$ ) em relação aos outros parâmetros avaliados foram o  $L^*$  e o  $a^*$  (Tabela 10). A variação da componente  $L^*$  é correlacionada significativamente ( $p < 0,05$ ) com a acidez, na farinha embalada em PEAD.

Na farinha acondicionada em PPBM, as coordenadas  $L^*$  e  $a^*$  variaram significativamente ( $p < 0,05$ ) com a dureza. Ainda no PPBM, o desenvolvimento de bolores e leveduras influenciou inversamente, com significância de 5%, a variação da componente  $L^*$  durante o armazenamento. Entretanto, na farinha acondicionada na embalagem de PEBD, a componente  $a^*$  variou significativamente ( $p < 0,05$ ) de acordo com o desenvolvimento de bolores e leveduras, o que pode estar associado a processos metabólicos destes micro-organismos.

No controle, a componente  $a^*$  sofreu influência da variação da  $A_w$  e do desenvolvimento de *B. cereus*. Além disso, correlacionou-se negativamente com o teor de acidez, com 5% de significância.



Assim, de um modo geral, acidez, dureza e proliferação de bolores e leveduras foram os parâmetros que mais influenciaram as variações da cor da farinha durante o armazenamento.

Os somatórios das concentrações de ácidos graxos saturados e insaturados foram influenciados significativamente ( $p < 0,05$ ) pela  $A_w$  apenas na farinha acondicionada na embalagem de PP e no controle (Tabela 10). Embora os valores dessa correlação não tenham sido significativos para as outras embalagens, sugere-se que a  $A_w$  tenha exercido grande influência no processo de oxidação lipídica da farinha em todas as embalagens, durante o armazenamento.

Nota-se que a variação da concentração desses ácidos, correlaciona-se inversamente com a acidez, de modo que podem ter contribuído para as alterações desse parâmetro durante o armazenamento, principalmente nas farinhas acondicionadas em PEAD, PPBM e no controle. O pH também sofre influência significativa ( $p < 0,05$ ) nas embalagens de PEBD e PEAD.

O desenvolvimento de micro-organismos pode ter influenciado a variação dos ácidos graxos, de modo que a proliferação de bolores e leveduras correlacionaram-se inversamente com a concentração desses ácidos, na farinha não embalada e na embalada em PP, com significância de 5%. O desenvolvimento de *B. cereus* correlacionou-se inversamente ( $p < 0,05$ ) com a concentração dos ácidos graxos, principalmente nas embalagens de PEBD, PEAD e no controle.

As produções de ácidos pirúvico e láctico no controle, e a de láctico e málico na farinha embalada em PPBM influenciaram significativamente ( $p < 0,05$ ) a acidez do produto (Tabela 10). Ainda no controle, o ácido pirúvico produzido durante o armazenamento variou significativamente ( $p < 0,05$ ) com a  $A_w$  e com o desenvolvimento de *B. cereus*.

Constata-se, portanto que a variação da umidade, e por consequência da  $A_w$ , foi o parâmetro que mais influenciou significativamente os demais, enquanto a variação do pH foi o que menos influenciou significativamente as demais variáveis. Estas influências associadas ao comportamento típico da degradação dos ácidos graxos insaturados com  $A_w$ , com degradação mínima em  $A_w = 0,4$ , indicam que a qualidade das farinhas e sua diferenciação ou notoriedade também tem relação com a embalagem usada durante armazenamento.

Portanto, no armazenamento, a estabilidade da farinha de mandioca Copioba, que tradicionalmente é mantida em sacos de 50 kg para ser comercializadas a granel

nas feiras livres, pode variar muito dependendo do material da embalagem, principalmente em regiões de clima tropical.

No entanto, a farinha de mandioca Copioba por ser um produto tradicional apresenta notoriedade popular em toda a região por suas qualidades tradicionais e artesanais. Como tantos bens populares, com diferenças bastante peculiares, a farinha de mandioca Copioba vem sendo imitada e falsificações são comuns, principalmente em mercados consumidores urbanos. Os produtores regionais e intermediários reconhecem que outros tipos de farinha são vendidos como farinha de mandioca Copioba. Uma embalagem adequada pode também impedir esta prática, possibilitando uma maior valorização e agregação de valor ao produto.

Trabalhos de investigação também precisam ser realizados para estabelecer as relações entre a composição volátil e atributos sensoriais das farinhas armazenadas nas diferentes embalagens, uma vez que estão altamente relacionados com o *flavor* do produto.

Tabela 10. Valores do coeficiente de correlação de Spearman para a interdependência entre os parâmetros avaliados da farinha de mandioca Copioba.

| Embalagem | Parâmetro        | Umidade | Acidez | pH    | Dureza | BolLev | <i>B.Cereus</i> | <i>L*</i> | <i>a*</i> | <i>b*</i> | Σ SAT  | Σ INSAT | Ácido málico | Ácido pirúvico | Ácido acético | Ácido láctico |        |
|-----------|------------------|---------|--------|-------|--------|--------|-----------------|-----------|-----------|-----------|--------|---------|--------------|----------------|---------------|---------------|--------|
| PEBD      | Aw               | 0,98*   | 0,67   | 0,10  | -0,98* | 0,82   | 0,92*           | -0,67     | 0,67      | -0,67     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  | 0,90*   | -0,56  | -0,20 | -0,99* | 0,90*  | 0,36            | -0,60     | 0,40      | -0,70     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  | 0,70    | -0,10  | -0,41 | 0,99*  | 0,95*  | 0,36            | -0,60     | 0,00      | -0,40     | -1,00* | -1,00*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  | 0,00    | -0,30  | 0,50  | -0,90* | 0,87*  | 0,79            | -0,80     | 0,70      | -0,50     | -0,50  | -0,50   | -0,50        | 0,40           | 0,00          | -0,30         | 0,10   |
| CONT.     |                  | 0,98*   | 0,87*  | 0,30  | -0,90* | 0,90*  | 0,99*           | -0,30     | 0,90*     | -0,66     | -1,00* | -1,00*  | -1,00*       | 0,40           | 0,90*         | 0,10          | 0,80   |
| PEBD      | Umidade          |         | 0,60   | 0,30  | -0,90* | 0,70   | 0,98*           | -0,70     | 0,60      | -0,60     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  |         | -0,56  | -0,50 | -0,90* | 0,80   | 0,10            | -0,50     | 0,20      | -0,60     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  |         | 0,60   | -0,82 | -0,70  | 0,79   | -0,31           | -0,10     | -0,70     | 0,10      | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  |         | 0,80   | 0,00  | -0,10  | 0,00   | 0,00            | 0,30      | 0,30      | 0,50      | -0,50  | -0,50   | -0,90*       | -0,50          | 0,80          | 0,80          | -0,60  |
| CONT.     |                  |         | 0,76   | 0,10  | -0,98* | 0,98*  | 0,98*           | -0,20     | 0,82      | -0,66     | -1,00* | -1,00*  | -1,00*       | 0,36           | 0,82          | -0,10         | 0,67   |
| PEBD      | Acidez           |         |        | 0,10  | -0,70  | 0,50   | 0,46            | -0,10     | 0,20      | -0,20     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  |         |        | 0,15  | 0,56   | -0,67  | -0,55           | 0,98*     | -0,72     | 0,87*     | -1,00* | -1,00*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  |         |        | -0,56 | 0,10   | 0,00   | -0,82           | 0,70      | -0,90     | 0,70      | 0,50   | 0,50    | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  |         |        | -0,10 | 0,40   | -0,29  | 0,00            | 0,70      | -0,30     | 0,90*     | -1,00* | -1,00*  | -0,90*       | -0,10          | 0,70          | 0,70          | -0,90* |
| CONT.     |                  |         |        | 0,72  | -0,62  | 0,62   | 0,87*           | -0,56     | -0,87*    | -0,36     | -0,87* | -0,87*  | -0,87*       | 0,67           | 0,87*         | 0,32          | 0,98*  |
| PEBD      | pH               |         |        |       | 0,10   | -0,30  | 0,41            | -0,30     | -0,10     | 0,10      | -1,00* | -1,00*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  |         |        |       | 0,20   | 0,10   | 0,72            | 0,00      | -0,10     | 0,30      | -1,00* | -1,00*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  |         |        |       | 0,41   | -0,65  | 0,61            | 0,10      | 0,67      | 0,15      | 0,00   | 0,00    | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  |         |        |       | -0,30  | 0,00   | 0,79            | -0,10     | 0,40      | 0,00      | -0,50  | -0,50   | 0,30         | -0,50          | -0,60         | 0,60          | 0,20   |
| CONT.     |                  |         |        |       | 0,10   | -0,10  | 0,30            | -0,70     | 0,50      | 0,10      | -0,50  | -0,50   | -0,50        | 0,60           | 0,50          | 0,60          | 0,80   |
| PEBD      | Dureza           |         |        |       |        | -0,90* | -0,82           | 0,60      | -0,70     | 0,70      | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  |         |        |       |        | -0,90* | -0,36           | 0,60      | -0,40     | 0,70      | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  |         |        |       |        | -0,95* | -0,36           | 0,60      | 0,00      | 0,40      | 1,00*  | 1,00*   | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  |         |        |       |        | -0,87* | 0,47            | 0,90*     | -0,90*    | 0,70      | -0,50  | -0,50   | -0,30        | 0,20           | 0,10          | 0,10          | -0,30  |
| CONT.     |                  |         |        |       |        | -0,99* | -0,90*          | 0,10      | -0,70     | 0,70      | 1,00*  | 1,00*   | -0,30        | -0,70          | 0,30          | 0,30          | -0,50  |
| PEBD      | BolLev           |         |        |       |        |        | 0,67            | -0,70     | 0,90*     | -0,90*    | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  |         |        |       |        |        | 0,67            | -0,70     | 0,30      | -0,60     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  |         |        |       |        |        | 0,16            | -0,63     | -0,16     | -0,47     | -1,00* | -1,00*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  |         |        |       |        |        | 0,46            | -0,87*    | 0,58      | -0,58     | 0,00   | 0,00    | 0,30         | 0,30           | 0,00          | 0,00          | 0,00   |
| CONT.     |                  |         |        |       |        |        | 0,90*           | -0,10     | 0,70      | -0,70     | -1,00* | -1,00*  | 0,30         | 0,70           | -0,30         | 0,50          | 0,50   |
| PEBD      | <i>B. Cereus</i> |         |        |       |        |        |                 | -0,82     | 0,67      | -0,67     | -0,87* | -0,87*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PEAD      |                  |         |        |       |        |        |                 | -0,67     | 0,36      | -0,36     | -1,00* | -1,00*  | -            | -              | -             | -             |        |
| PP        |                  |         |        |       |        |        |                 | -0,67     | -0,67     | -0,36     | -0,50  | -0,50   | -            | -              | -             | -             |        |
| PPBM      |                  |         |        |       |        |        |                 | -0,32     | 0,32      | 0,00      | 0,00   | 0,00    | 0,00         | 0,30           | 0,00          | -0,50         | -0,20  |
| CONT.     |                  |         |        |       |        |        |                 | -0,30     | 0,90*     | -0,60     | -1,00* | -1,00*  | -1,00*       | 0,40           | 0,90*         | 0,10          | 0,80   |

\*Valores marcados são significantes a  $p < 0,05$ . PEBD= Polietileno de Baixa Densidade, PEAD= Polietileno de Alta Densidade, PP= Polipropileno, PPBM= Polipropileno Biorientado Metalizado, CONT. = Controle, BolLev= Bolores e leveduras. Σ SAT = Somatório de ácidos graxos saturados. Σ INSAT= Somatório de ácidos graxos insaturados. (-) teores dos ácidos orgânicos não foram determinados.

## **Conclusão**

Este estudo representa a primeira tentativa para avaliar a influência do material da embalagem na estabilidade e manutenção da identidade e autenticidade da farinha de mandioca Copioba. Os aumentos da atividade de água e da umidade foram os parâmetros críticos que mais influenciaram a variação dos atributos de qualidade da farinha de mandioca Copioba, durante 120 dias de armazenamento. As propriedades dos filmes empregados, como a permeabilidade ao vapor d'água, se mostraram importantes no controle das alterações desses parâmetros e na garantia da qualidade do produto, cuja autenticidade deve ser preservada. Os filmes que mantiveram uma maior estabilidade dos principais atributos da farinha de Copioba, como alta crocância e cor característica, às quais a identidade, notoriedade e, portanto o potencial da Indicação Geográfica pode ser atribuído, foram o PP e o PPBM, apesar de também permitirem a degradação de ácidos graxos. O PPBM tem melhor desempenho na estabilidade da farinha quando comparado ao PP, porque a orientação das moléculas reduz o espaço intermolecular disponível para a difusão. Entretanto, a embalagem de PP permite a visualização do produto pelo consumidor durante a comercialização. Assim, uma embalagem apropriada para a farinha de mandioca Copioba deve ser recomendada considerando suas características, uma vez que pode permitir o registro das informações nutricionais e da representação gráfica da Indicação Geográfica no rótulo, entre outras informações, além de proteger o produto, o produtor e o consumidor, agregando valor à toda cadeia produtiva.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado da Bahia (FAPESB) pelo apoio financeiro (Termo de Outorga TSC 0027/2011) e concessão da bolsa de mestrado. Os autores agradecem também à Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ-BA) pela realização das análises de microscopia eletrônica de varredura dos filmes de poliolefinas.

## Referências

- ABE, M.O.; LINDSAY, R. C. Influence of processing and palm oil on the carbonyls and fatty acids in Nigerian cassava foods. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 56, p. 512–515, 1979.
- ADEJUMO, B. A.; RAJI, A. O. Microbiological safety and sensory attributes of garri in selected packaging materials. **Academic Research International**, v. 3, p.2–8, 2012.
- AGRAHAR-MURUGKAR, D.; JHA, K. Influence of storage and packaging conditions on the quality of soy flour from sprouted soybean. **Journal of Food Science and Technology**, v. 48, p. 325-328, 2011.
- AMADI, J. E.; ADEBOLA, M. O. Effect of moisture content and storage conditions on the storability of garri. **African Journal of Biotechnology**, v.7, p. 4591–4594, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for water vapor transmission of materials**. ASTM E-96-90, ASTM Book of Standards, Philadelphia, 834-841, 1990.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting**. ASTM D882-12, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2012.
- ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMIST. **Official Methods of Analysis**. EUA, 2000.
- AQUINO, A. C. M. S.; AZEVEDO, M. S.; RIBEIRO, D. H. B.; COSTA, A. C. O.; AMANTE, E. R. Validation of HPLC and CE methods for determination of organic acids in sour cassava starch wastewater. **Food chemistry**, v. 172, p. 725-730, 2015.
- ARYEE, F.; ODURO, I.; ELLIS, W. O.; AFUAKWA, J. J. The physicochemical properties of flour samples from the roots of 31 varieties of cassava. **Food Control**, v.17, p. 916–922, 2006.
- BADRIE, N.; MELLOWES, W. A. Effect of extrusion variables on cassava extrudates. **Journal of Food Science**, v. 56, p. 1334-1337, 1991.
- BIBLE, B. B.; SINGHA, S. Canopy position influences CIELAB coordinates of peach color. **Hort Science**, v. 28, p. 992-993, 1993.
- BONOMO, P. **Curso de Estatística Aplicada**, 2012. Apostila dos cursos Zootecnia e Engenharia de Alimentos, Departamento de Tecnologia Rural e Animal, UESB, 2012.
- BRANCO, N. P. N. C. S.; CAZUMBÁ, I. R. S.; ANDRADE, A. C. B.; CARDOSO, R. C. V.; DRUZIAN, J. I. Projeto de contribuição à Indicação Geográfica para farinha de mandioca de tipo copioba: a construção de indicadores sociais para avaliação de impactos em desenvolvimento. **Revista GEINTEC**, v. 2, p. 396-412, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Instrução Normativa nº 52, de 7 de novembro de 2011**. Regulamento técnico da farinha de mandioca. Diário Oficial da União, Brasília, DF, nov. 2011.

BRAUMAN, A.; KELEKE, S.; MALONGA, M.; MIAMBI, E. Microbiological and biochemical characterization of cassava retting, a traditional lactic acid fermentation for foo-foo (cassava flour) production. **Applied and Environmental Microbiology**, v. 62, p. 2854-2858, 1996.

BURNS, A. E.; GLEADOW, R. M.; ZACARIAS, A. M.; CUAMBE, C. E.; MILLER, R. E. Variations in the chemical composition of cassava (*Manihot esculenta* Crantz) leaves and roots as affected by genotypic and environmental variation. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 60, p. 4946-4956, 2012.

CARRILLO-PEREZ, E.; SERNA-SALDIVAR, S. O.; ROUZAUD-SANDEZ, O. Effect of storage conditions and packaging materials on the physicochemical, microbiological and sensory properties of corn dry mass flour. **Journal of Food Processing and Preservation**, v. 13, p.335-353, 1989.

CASTELLUCCI JÚNIOR, W. Between truths and suburbs: Stories of slaves and freed slaves in the Nazare region. Bahia, 1830-1850. **History & Perspectives**, p. 261- 304, 2008.

CHEN, Y.; LI, Y. A new model for predicting moisture uptake by packaged solid pharmaceuticals. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 255, p. 217–225, 2003.

CHINNICI, F.; GUERRERO, E. D.; SONNI, F.; NATALI, N.; MARÍN, R. N.; RIPONI, C. Gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) characterization of volatile compounds in quality vinegars with protected european geographical indication. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, p. 4784–4792, 2009.

CHOE, E.; OH, S. Effects of water activity on the lipid oxidation and antioxidants of dried laver (*Porphyra*) during storage in the dark. **Journal of Food Science**, v. 78, p. 1144–1151, 2013.

CHUKWU, O.; ABDULLAHI, H. Effects of moisture content and storage period on proximate composition, microbial counts and total carotenoids of cassava flour. International Journal of Innovative Science. **Engineering & Technology**, v. 2, p. 753-763, 2015.

CODEX Stand 176-1989. Norma del codex para laharina de yuca comestible. Disponível em: <http://www.codexalimentarius.org>, acesso em 26 novembro 2013.

DIAS, L. T.; LEONEL, M. Phisico-chemical characteristics of cassava flours from different regions of Brazil. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, p. 692-700, 2006.

DOWNES, F. P.; ITO, K. **Compendium of methods for the microbiological examination of foods**. Washington, DC: APHA, 2001.

DURAKOVA, A. G.; MENKOV, N. D. Moisture sorption characteristics of chickpea flour. **Journal of food engineering**, v. 68, p. 535-539, 2005.

DURÁN-GUERRERO, E.; CHINNIC, I F.; NATALI, N.; RIPONI, C. Evaluation of volatile aldehydes as discriminating parameters in quality vinegars with protected European geographical indication. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 95, p. 2395–2403, 2015.

ELEMO, N. G.; OLUFUNMILOLA, O. O.; OCHUKO, L. E.; BUSSIE, M. D. Chemical and functional properties of cassava starch, durum wheat semolina flour, and their blends. **Food Science and Nutrition**, v. 18, p. 32–138, 2014.

ELRAWEMI, M.; BLUNT, L.; FLEMING, L.; BIRD, D.; ROBBINS, D.; SWEENEY, F. Modelling water vapour permeability through atomic layer deposition coated photovoltaic barrier defects. **Thin solid**, v. 570, p. 101-106, 2014.

FADEYIBI, A. Storage methods and some uses of cassava in Nigeria. **Continental Journal of Agricultural Science**, v. 5, p. 12–18, 2012.

FAMUREWA, J. A. V.; OLUWAMUKOMI, M.O.; ALABA, J. O. Storage stability of pupuru flour (a cassava product) at room temperature. **British Journal of Applied Science & Technology**, v. 2, p. 138-145, 2012.

FAOSTAT, FAO statistical databases, 2015.

GIBSON, A. M.; HOCKING, A. D. Advances in the predictive modelling of fungal growth in food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 8, p. 353–358, 1997.

GOLESTAN, M. N.; GHOSTA, Y.; POURMIRZA, A. A.; VALIZADEGAN, O. Study on laser perforated films as gas permeable packaging for confused flour beetle (*Tribolium confusum* Jacquelin du Val.) control inside food packaging. **Journal of Stored Products Research**, v. 60, p. 54-59, 2015.

GYEDU-AKOTO, E.; LARYEA, D. Evaluation of cassava flour in the production of cocoa powder-based biscuits. **Nutri Food Science**, v. 43, p. 55–59, 2013.

HU, Y. T. V.; HILTNER, A.; BAER, E. Measurement of water vapor transmission rate in highly permeable films. **Journal of applied polymer science**, v. 81, p. 1624 -1633, 2001.

JOSEPH, J. D.; ACKMAN, R. G. Capillary column gas chromatography method for analysis of encapsulated fish oil and fish oil ethyl esters: collaborative study. **Journal AOAC International**, v. 75, p. 488-506, 1992.

KOKA, R.; WEIMER, B. C. Isolation and characterization of a protease from *Pseudomonas fluorescens* RO98. **Journal of Applied Microbiology**, v. 89, p. 280-288, 2000.

KULCHAN, R.; BOONSUPTHIP, W.; SUPPAKUL, P. Shelf life prediction of packaged cassava-flour-based baked product by using empirical models and activation energy for

water vapor permeability of polyolefin films. **Journal of Food Engineering**, v. 100, p. 461-467, 2010.

LATIF, S.; MÜLLER, J. Potential of cassava leaves in human nutrition: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 44, p. 147–158, 2015.

LÓPEZ-DUARTE, A. L.; VIDAL-QUINTANAR, R. L. Oxidation of linoleic acid as a marker for shelf life of corn flour. **Food Chemistry**, v. 114, p. 478–483, 2009.

M´ARQUEZ-CASTILLO, A.; VIDAL-QUINTANAR, R. L. Improvements in the shelf life of commercial corn dry mass flour (CMF) by reducing lipid oxidation. **Journal of Food Science**, v. 76, p. 236 – 241, 2011.

MANNHEIM, C. H.; LIU, J. X.; SEYMOUR, G. G. Control of water in foods during storage. **Journal of Food Engineering**, v. 22, p. 509-532, 1994.

MASSEY, L. K. **Permeability Properties of Plastics and Elastomers**. New York: Plastics Design Library, 2003.

MATOS, M. F. R.; SILVA, I. R. C.; MENDONÇA, T. A.; SANTOS, F. P.; NUNES, I. L.; DRUZIAN, J. I. Conformity of cassava flour type Copioba sold at fairs in Salvador (BA) with the parameters of the law: a contribution to the geographical indication (GI). **Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 2, p. 307-326, 2012.

NASCIMENTO, I. A.; MARQUES, S. S. I.; CABANELAS, I. T. D.; PEREIRA, S. A.; DRUZIAN, J. I.; SOUZA, C. O.; VICH, D. V.; CARVALHO, G. C.; NASCIMENTO, M. A. Screening microalgae strains for biodiesel production: Lipid productivity and estimation of fuel quality based on fatty acids profiles as selective criteria. **Bioenergy Research**, v. 6, p. 1–13, 2013.

NOMI, Y.; MASUZAKI, R.; TERASAWA, N. TAKENAKA, M.; ONO, H.; OTSUKA, Y.; MURATA, M. Formation mechanism and characterization of dilysyldipyrrolones, the Maillard-type yellow pigments. **Food and Function**, v. 4, p. 1067–1075, 2013.

OGIEHOR, I.; IKENEBOMEH, M. The effect of different packaging materials on the shelf stability of garri. **African Journal of Biotechnology**, v. 5, p. 741–745, 2006.

OGUGBUE, C. J.; GLORIA, O. Bioburden of garri stored in different packaging materials under tropical market conditions. **Middle-East Journal of Scientific Research**, v. 7, p. 741–745, 2011.

OLIVEIRA, A.; CARVALHO, L.; NUTTI, R. M.; CARVALHO, J.; FUKUDA, W. G. Assessment and Degradation Study of Total Carotenoids and  $\beta$ -Carotene in Bitter Yellow Cassava (*Manihot esculenta* Crantz) varieties. **African Journal of Food Science**, v. 4, p. 148–155, 2010.

OPARA, U. L.; CALEB, O. J.; UCHECHUKWU-AGUA, A. D. Evaluating the Impacts of Selected Packaging Materials on the Quality Attributes of Cassava Flour (cvs. TME 419 and UMUCASS 36). **Journal of Food Science**, v. 81, p. 324–331, 2016.



PARTANEN, R.; RAULA, J.; SEPPÄNEN, R.; BUCHERT, J.; KAUPPINEN, E.; FORSELL, P. Effect of relative humidity on oxidation of flaxseed oil in spray dried whey protein emulsions. **Journal Agricultural of Food Chemistry**, v. 56, p. 5717–5722, 2008.

PATEIRO, M.; FRANCO, D.; CARRIL, J. A.; LORENZO, J. M. Changes on physico-chemical properties, lipid oxidation and volatile compounds during the manufacture of celta dry-cured loin. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, p. 4808-4818, 2015.

PAWAR, P. A.; PURWAR, A. H. Biodergradable Polymers in food packaging. **American Journal of Engineering Research**, v. 2, p. 151-164, 2013.

ROCKLAND, L. B. Saturated salt solutions for static control of relative humidity between 5 and 40°C. **Analytical Chemistry**, v. 32, p. 1375–1376, 1960.

SHIBAO, J.; BASTOS, D. H. M. Produtos da reação de Maillard em alimentos: implicações para a saúde. **Revista de Nutrição**, v. 24, p. 895-904, 2011.

SHITTU, T. A.; RAJI, A. O.; SANN, L. O. Bread from composite cassava-wheat flour: Effect of baking time and temperature on some physical properties of bread loaf. **Food research international**, v. 40, p. 280-290, 2007.

STABLE MICRO SYSTEMS, **Breadcrumbs.TA.XTPlus Application Study**, 2015.

STEWART-JONES, A.; STIRRUP, T. J.; HODGES, R. J.; FARMAN, D. I.; HALL, D. R. Analysis of free fatty acids in food substrates and in the dust and frass of stored-product pests: Potential for species discrimination? **Journal of stored products research**, v. 45, p. 119-124, 2009.

STONER, M. R.; DALE, D. A.; GUALFETTI, P. J.; BECKER, T.; MANNING, M. C.; CARPENTER, J. F.; RANDOLPH, T. W. Protease autolysis in heavy-duty liquid detergent formulations: effects of thermodynamic stabilizers and protease inhibitors. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 34, p. 114-125, 2004.

TELES, F. F. F.; OLIVEIRA, J. S.; SILVEIRA, A. J.; BATISTA, C. M.; STULL, J. W. Fatty Acids, Carbohydrates and Crude Protein in Twenty Cassava Cultivars (*Manihot esculenta* Crantz). **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 62, p. 706-708, 1985.

THE AFRICAN ORGANISATION FOR STANDARDISATION. ARS 838. **Cassava Flour Specification**, 2012.

TOCI, A. T.; NETO, V. J. M. F.; TORRES, A. G. A.; FARAH, A. Changes in triacylglycerols and free fatty acids composition during storage of roasted coffee. **Food Science and Technology**, v. 50, p. 581–590, 2013.

VALENTE, M. E. R.; PEREZ, R.; RAMOS, A. M.; CHAVES, J. B. P. Geographical indication of food and beverages in Brazil and European Union. **Ciência Rural**, v. 42, p. 551-558, 2012.

VANHANEN, L. P.; SAVAGE, G. P. The use of peroxide value as a measure of quality for walnut flour stored at five different temperatures using three different types of packaging. **Food Chemistry**, v. 99, p. 64–69, 2006.

VOOGT, J. A.; HIRTE, A.; MEINDERS, M. B. Predictive model to describe water migration in cellular solid foods during storage. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 91, p. 2537–2543, 2011.

YUSUF, I. Z.; UMOH, V. J.; AHMAD, A. A. Occurrence and survival of enterotoxigenic *Bacillus cereus* in some Nigerian flour-based foods. **Food Control**, v. 3, p. 149-152, 1992.