



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA

DISSERTAÇÃO

**FISIOLOGIA, METABOLISMO ANTIOXIDANTE E CONSERVAÇÃO PÓS-
COLHEITA DE MAMÃO 'SUNRISE SOLO' SOB COMBINAÇÕES DE
SOLVENTES NATURAIS EUTÉTICOS PROFUNDOS COM
RECOBRIMENTOS DE FÉCULA DE MANDIOCA**

ALEX SANDRO BEZERRA DE SOUSA

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA



FISIOLOGIA, METABOLISMO ANTIOXIDANTE E CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE MAMÃO ‘SUNRISE SOLO’ SOB COMBINAÇÕES DE SOLVENTES NATURAIS EUTÉTICOS PROFUNDOS COM RECOBRIMENTOS DE FÉCULA DE MANDIOCA

ALEX SANDRO BEZERRA DE SOUSA

Sob a orientação da professora

SILVANDA DE MELO SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia da Universidade Federal da Paraíba como exigência para obtenção do título de **Mestre em Agronomia**, área de concentração Agricultura Tropical

Areia-PB

Fevereiro de 2018

Ficha Catalográfica Elaborada na Seção de Processos Técnicos da
Biblioteca Setorial do CCA, UFPB, Campus II, Areia – PB.

S725f Sousa, Alex Sandro Bezerra de.

Fisiologia, metabolismo antioxidante e conservação pós-colheita de mamão
'sunrise solo' sob combinações de solventes naturais eutéticos profundos com
recobrimentos de fécula de mandioca / Alex Sandro Bezerra de Sousa. - Areia:
UFPB/CCA, 2018.
xiii, 83 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Agronomia) - Centro de Ciências Agrárias. Universidade
Federal da Paraíba, Areia, 2018.

Bibliografia.

Orientadora: Silvanda de Melo Silva.

1. Mamão 'sunrise solo' – Metabolismo antioxidante 2. Mamão – Qualidade 3.
Carica papaya – Conservação pós-colheita I. Silva, Silvanda de Melo (Orientadora) II.
Título.

UFPB/CCA

CDU: 634.651(043.3)

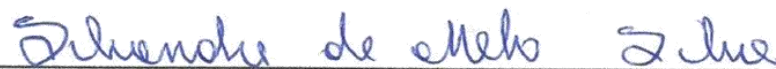
**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM AGRONOMIA**

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

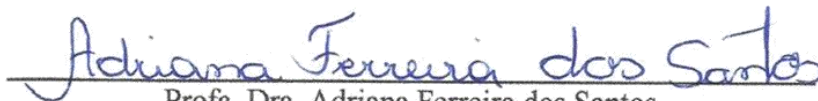
TÍTULO: FISIOLOGIA, METABOLISMO ANTIOXIDANTE E CONSERVAÇÃO PÓS-COLHEITA DE MAMÃO 'SUNRISE SOLO' SOB COMBINAÇÕES DE SOLVENTES NATURAIS EUTÉTICOS PROFUNDOS COM RECOBRIMENTOS DE FÉCULA DE MANDIOCA

AUTOR: ALEX SANDRO BEZERRA DE SOUSA

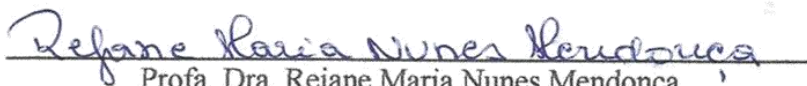
Aprovado como parte das exigências para a obtenção de título de Mestre em agronomia (Agricultura Tropical) pela comissão organizadora:



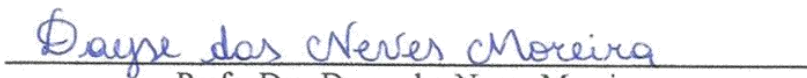
Profa. Silvana de Melo Silva, PhD
Orientadora
PPGA/CCA/UFPB



Profa. Dra. Adriana Ferreira dos Santos
Examinadora
CCTA/UFCG



Profa. Dra. Rejane Maria Nunes Mendonça
Examinadora
PPGA/CCA/UFPB



Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira
Examinadora
DQF/CCA/UFPB

Data da realização: 28 de fevereiro de 2018



Presidente da Comissão Examinadora
Silvana de Melo Silva, PhD
Orientadora

Dedico...

*Aos meus pais, **Adão e Donaria**, pelo carinho e incentivo incondicional, por serem os meus heróis e exemplos de honestidade e dignidade, sendo peças fundamentais na minha formação pessoal e profissional.*

*Aos meus irmãos, **Damião Alex** (Lelé), **José Maurilio** (Will) e **Maria Aparecida** (Narinha) por compartilharem comigo o sonho da formação acadêmica e por estarem ao meu lado durante todas as batalhas desta jornada.*

*Aos meus avós Maternos, **Otávio e Maria do Socorro** (In memorian) e paternos, **João** (In memorian) e **Verônica** (In memorian) pelas lições de vida e pelo apoio sempre.*

Agradeço...

A Deus, pelo dom da vida e por guiá-la por um caminho cheio de desafios e conquistas

*Ao Programa de Pós-Graduação em Agronomia do CCA da UFPB pela oportunidade de
realização do curso*

*A professora Silvanda de Melo Silva, pelo exemplo de profissionalismo, dedicação científica e
pela confiança, incentivo e orientação*

*Aos avaliadores deste trabalho, Dra. Adriana Ferreira dos Santos, Dra. Dayse das Neves
Moreira, Dra. Rejane Maria Nunes Mendonça, pelas contribuições*

*Aos meus amigos Assys, Bruno, Cristiany, Eduardo, Expedito, Fernando, George, Giselda,
Gracinha, Hiago, Jardel, Jardel Melo, Kayonara, Luana, Luciana, Mateus, Marco Aurélio, Natália,
Rosana, Raylson, Ricardo, Robério, Thiane, Tatiane, Vanda, Vanessa e Wesley pela amizade,
apoio e incentivo sempre*

*Com carinho especial a Renato Pereira e a Mariany pela amizade, incentivo e companheirismo
durante as fases iniciais do desenvolvimento deste trabalho.*

*Ao casal Dantas (Ana e Renato) pelo exemplo de honestidade, profissionalismo e dedicação
acadêmica*

*A equipe do Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita, pela ajuda na realização das
análises e pela relevante contribuição na minha formação profissional e pessoal. Tenho muito
orgulho de fazer parte desse grupo de pesquisa. Em especial a Dona Rozani pelo carinho e
pelos sábios conselhos de vida.*

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Muito Obrigado!

SOUSA, A. S. B. **Fisiologia, metabolismo antioxidante e conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ sob combinações de solventes naturais eutéticos profundos com recobrimentos de fécula de mandioca.** Areia, 2018. Dissertação (Mestrado em Agronomia). Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba. Orientador: Prof. Ph.D. Silvanda de Melo Silva.

RESUMO

Os recobrimentos biodegradáveis consistem numa tecnologia sustentável e de baixo custo, a exemplo daqueles a base de fécula de mandioca. No entanto, esses precisam ser incorporados de tecnologias que os tornem eficientes na conservação pós-colheita de frutos, mas sendo estáveis e inócuos aos seres humanos. Neste sentido, os solventes naturais eutéticos profundos (NADES) são elaborados a partir de componentes naturais não tóxicos e que apresentam grande potencial na conservação pós-colheita de frutos, a exemplo do ácido oxálico. Além disso, os NADES consistem em tecnologia inovadora por apresentarem propriedades plastificante, podendo substituir o glicerol, plastificante mais usado em recobrimentos a base de polímeros naturais. O mamão é um fruto muito consumido pela presença de compostos antioxidantes, mas é altamente perecível, apresentando rápida depreciação da qualidade na pós-colheita. A compreensão dos processos fisiológicos e da dinâmica no metabolismo antioxidante pode gerar bases para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis para ampliar a vida útil pós-colheita e manter a estabilidade dos agentes antioxidantes. Neste sentido, esta pesquisa foi dividida em dois experimentos: O Experimento I avaliou a fisiologia e conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ sob associação de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico com recobrimentos a base de fécula de mandioca (SNADES) durante o armazenamento na condição ambiente. O Experimento II teve o objetivo de avaliar o efeito da aplicação de SNADES nos compostos bioativos e metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento em condição ambiente. Os mamões foram colhidos e transportados para o LBTPC/CCA/UFPB, onde foram lavados, sanificados e submetidos aos recobrimentos. O experimento foi realizado em DIC, fatorial 4x 6, sendo 4 recobrimentos (SNADES, fécula de mandioca associada com NADES mais óleo essencial de laranja doce (NADES+O), fécula de mandioca associada com glicerol (S+Gly) e frutos sem recobrimentos (C)) e 6 períodos de avaliação (0, 2, 4, 6 e 8 dias) em condição ambiente. Os mamões recobertos com SNADES apresentaram redução na taxa respiratória, com retardo de 3 dias na ascensão climática quando comparados aos recobertos com SNADES+O e SGly e também maior atraso no desenvolvimento da coloração amarela, além de manterem a firmeza por mais tempo, como claros indicativos de retardo no amadurecimento. Além disso, o SNADES propiciou frutos mais saborosos e de excelente aparência. Os mamões recobertos com SNADES apresentaram melhor eficiência na captura H_2O_2 , estando isso correlacionado com a maior atividade das enzimas CAT e APX no início do armazenamento, indicando frutos em melhor estado de conservação da qualidade. SNADES também resultou em mamões de melhor qualidade funcional com maiores teores de fenólicos extraíveis totais e maior atividade antioxidante por DPPH. Em conjunto, esses dados demonstram que o NADES de cloreto de colina e ácido oxálico apresenta potencial para ser incorporado a matriz polimérica como agente plastificante e funcional atuando na manutenção da qualidade e no retardo do amadurecimento, prolongando a vida útil pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento ao ambiente, bem como atua na melhoria da eficiência do sistema antioxidante enzimático e no incremento de compostos bioativos e atividade antioxidante.

Palavras-Chave: *Carica papaya* L., NADES, glicerol, metabolismo antioxidante, óleo essencial de laranja doce, qualidade

SOUSA, A. S. B. **Physiology, antioxidant metabolism and postharvest conservation of 'Sunrise Solo' papaya under combinations of natural eutectic solvents with cassava starch based coatings.** Areia, 2018. Master thesis (Masters in Agronomy). Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba. Advisor: Prof. Ph.D. Silvanda de Melo Silva.

ABSTRACT

Biodegradable coatings are a low-cost and sustainable technology, such as those based on cassava starch. these need to be incorporated into technologies that make them not only efficient in postharvest conservation of fruits, but also stable and innocuous to humans. Based on that, natural deep eutectic solvents (NADES) are made from natural, non-toxic components and have great potential in the conservation of fruits, such as oxalic acid. In addition, the NADES consist of innovative technology because they have plasticizer properties, being able to replace the glycerol, plasticizer most used in coatings based on natural polymers. Papaya is a highly consumed fruit due to the presence of antioxidant compounds, but it is highly perishable, presenting fast quality depreciation during postharvest. The understanding of the physiological processes and the dynamics in the antioxidant metabolism can generate bases for the development of technologies aimed at enhancing of the postharvest life and maintaining the stability of the antioxidant agents. This study was divided into two experiments. The first one aimed to evaluate the physiology and postharvest conservation of papaya under association of NADES of choline chloride and oxalic acid with cassava starch-based coatings (SNADES) during the storage under room conditions. The second experiment aimed to evaluate the effect of the application of SNADES on bioactive compounds and the antioxidant metabolism of 'Sunrise Solo' papaya during the storage under environmental conditions. The 'Sunrise Solo' papaya fruits were harvested and transported to the LBTPC /CCA /UFPB, where they were washed, sanitized and submitted to the edible coating. The experiment was performed in CRD, factorial 4x6 being 4 edible coating (SNADES, cassava starch associated with NADES plus sweet orange essential oil (NADES + O), associated cassava starch with glycerol (S + Gly) and uncoated fruits (C)) and 6 periods of evaluation (0, 2, 4, 6, 8, and 10 days) during storage in the ambient condition. The fruits coated with SNADES presented a decrease in the respiratory rate, with a delay of 3 days when compared to the fruits coated with SNADES + O and SGly, presented a longer delay in the development of the yellow color, and maintained firmness for a longer period, indicating a delay in the ripening. The use of SNADES also provided tastier fruits and of excellent appearance. The SNADES coated papayas presented better efficiency in the H₂O₂ capture, being correlated with the higher activity of the CAT and APX enzymes at the beginning of the storage, which indicates fruits in better state of quality conservation. SNADES also provided better functional quality papayas with higher extractable phenolic contents and higher antioxidant activity by DPPH*. These data demonstrate that the NADES of choline chloride and oxalic acid has the potential to be incorporated into the polymer matrix as a plasticizer and functional agent for the maintenance of quality and maturation delay, extending the postharvest life of papaya during storage under environmental conditions, as well as improving the efficiency of the enzymatic antioxidant system and the increase of bioactive compounds and antioxidant activity.

Keywords: Antioxidant metabolism, *Carica papaya* L., glycerol, NADES, quality, sweet orange essential oil

LISTA DE FIGURAS

ARTIGO I

Graphical abstract: Associação de solvente natural eutético profundo de ácido oxálico e cloreto de colina (NADES) com recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de mandioca retardam o amadurecimento do mamão ‘Sunrise Solo’.....10

Fig. 1. Taxa respiratória- CO_2 (A) e perda de massa (B) de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm 3^\circ\text{C}$ e $85\pm 5\%$ UR).....37

Fig. 2. Aspecto visual de mamões ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm 3^\circ\text{C}$ e $85\pm 5\%$ UR).....37

Fig. 3. Diferença de cor - ΔE (A) , índice de cor - IC (B), clorofila total (C) e fluorescência de clorofila (F_v/F_m) (D) da casca de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm 3^\circ\text{C}$ e $85\pm 5\%$ UR).....37

Fig. 4. Firmeza (A), sólidos solúveis – SS (B), acidez titulável- TA (C) e relação SS/TA (D) de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula

de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR).....37

Fig. 5. Brilho (A), aspecto desidratado (B), comercialização (C), sabor característico (D), sabor estranho (E) e preferência (F) de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR).....38

ARTIGO II

Graphical abstract: Mudanças no metabolismo antioxidante de frutos de mamão ‘Sunrise Solo’ sob recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca combinada com solventes naturais eutéticos profundos de cloreto de colina e ácido oxálico (NADES), durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$, $85\pm5\%$ UR).....42

Figura 1. Produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) e as principais reações do sistema antioxidante enzimático (Adaptado de Gill and Tuteja, 2010).....48

Figura 2. Teores de peróxido de hidrogênio – H_2O_2 (A) e atividade das enzimas antioxidantes (B) superóxido dismutase – SOD, (C) catalase – CAT e (D) ascorbato peroxidase-APX, de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR).....57

Figura 3. Teores de compostos bioativos, (A) ácido ascórbico - AsA, (B) carotenóides totais – T Car., (C) flavonoides amarelos – Y flav e (D) fenólicos extraíveis totais – TEP de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente

natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR).....59

Figura 4. Atividade antioxidante total pelas metodologias de captura dos radicais (A) ABTS^{++} e (B) $\text{DPPH}^{\bullet}$ de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR).....61

Figure 5. Heat map mostrando com detalhamento as diferenças no metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR).....64

Figura 6. Correlação de variáveis relacionadas com o metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR). n=72.....66

LISTA DE ABREVIATURAS

Gly - Glicerol

NADES – Solvente natural eutetico profundo

OLD – Óleo essencial de laranja doce

C – Frutos sem recobrimentos biodegradáveis

SNADES - Recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca combinado com solvente natural eutetico profundo

SNADES+O - Recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca combinado com solvente natural eutetico profundo mais óleo essencial de laranja doce

ΔE - diferença de coloração

IC - Índice de coloração

SS – Sólidos solúveis

TA - Ácidez titulável

$O_2^{\bullet -}$ - radical superóxido

SOD - superóxido dismutase

H_2O_2 - peróxido de hidrogênio

CAT - catalase;

GPX - glutathione peroxidase;

GSSG - glutathione reduzida;

APX - ascorbate peroxidase;

AsA - ácido ascórbico;

MDHA - monodehidroascorbato

MDHAR - monodehidroascorbato redutase

DHA - dehidroascorbato

DHAR - dehidroascorbato redutase

GSH - glutathione na forma reduzida;

GR: Glutathione redutase

EDTA - ethylenediamine tetraacetic acid

PVP - Polivinilpirrolidona

BSA - Bovine serum albumin

NBT - nitroblue tetrazolium

DFI - 2,6-diclorofenolindofenol

ABTS - 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt

DPPH - 2,2-Diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazyl

T Car. - carotenóides totais

Y flav - flavonoides amarelos

TEP - fenólicos extraíveis totais

ABTS^{•+} - atividade antioxidante total usando o radical ABTS^{•+} -

DPPH[•] - atividade antioxidante usando o radical DPPH[•].

SUMÁRIO

RESUMO.....	vii
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xii
INTRODUÇÃO GERAL	1
REFERÊNCIAS	5

ARTIGO I	8
----------------	---

Recobrimentos de Fécula de Mandioca Associada com NADES Retardam o Amadurecimento e Prolongam a Vida Útil Pós-Colheita de Mamão ‘Sunrise Solo’ 8

Resumo	10
1. Introdução	11
2. Material e Métodos.....	14
2.1. Material Vegetal	14
2.2. Químicos	14
2.3. Formulação do solvente natural eutético profundo (NADES)	14
2.4. Preparação dos recobrimentos biodegradáveis.....	15
2.5. Aplicação dos recobrimentos	15
2.6. Delineamento experimental	15
2.7. CO ₂ e perda de massa	16
2.8. Diferença de cor (ΔE), Índice de cor (IC), clorofila total e fluorescência da clorofila (FV/FM)	16
2.9. Firmeza, sólidos solúveis (SS), acidez titulável (TA) e relação SS/TA.....	17
2.10. Análise sensorial	17
2.11 Análise estatística	18
3. Resultados e Discussão	18
3.1. Taxa respiratória e perda de massa	18
3.2. Diferença de cor (ΔE), índice de cor (IC), clorofila total, fluorescência máxima (FM), fluorescência variável (FV) e relação FV/FM.....	20
3.3. Firmeza, sólidos solúveis (SS), acidez titulável (TA), relação SS/TA	22
3.4. Qualidade sensorial.....	24
4. Conclusão	26
5. Agradecimentos	27

6. Conflito de interesses	27
7. Referências	27
 ARTIGO II	40
Metabolismo Antioxidante de Mamão ‘Sunrise Solo’ Sob Recobrimentos Biodegradáveis de Fécula de Mandioca Associada Com Solvente Natural Eutetico Profundo e Óleo Essencial de Laranja Doce.....	40
 Resumo	42
1. Introdução	44
2. Material e Métodos	47
2.1. <i>Material Vegetal</i>	47
2.2. <i>Químicos</i>	48
2.3. <i>Formulação do solvente natural eutetico profundo (NADES)</i>	48
2.4. <i>Preparação dos recobrimentos biodegradáveis</i>	48
2.5. <i>Aplicação dos recobrimentos</i>	49
2.6. <i>Delineamento experimental</i>	49
2.7. <i>Peróxido de hidrogênio H₂O₂</i>	50
2.8. <i>Extração e atividade das enzimas antioxidantes</i>	50
2.9. <i>Ácido ascórbico, carotenóides, flavonoides amarelos e polifenóis extraíveis totais</i>	51
2.10. <i>Atividade antioxidante total por ABTS^{•+} e DPPH[•]</i>	52
2.11. <i>Análise estatística</i>	53
3. Resultados	53
3.1. <i>Níveis de H₂O₂ e atividade das enzimas antioxidantes</i>	53
3.2. <i>Teores ácido ascórbico, carotenoides, flavonoides amarelos, e fenólicos extraíveis totais</i>	56
3.3. <i>Atividade antioxidante total pela captura dos radicais ABTS^{•+} and DPPH[•]</i>	58
3.4. <i>Heat map e Correlação</i>	60
4. Discussão	65
5. Conclusão	70
6. Agradecimentos	72
7. Conflito de interesses	72
8. Referências	72
CONCLUSÕES GERAIS	81

INTRODUÇÃO GERAL

O mamão (*Carrica papaya* L.) é uma das frutíferas mais comercializadas e produzidas no mundo, com produção de 13,05 milhões de toneladas (FAOSTAT, 2018; SINGH & RAO, 2011). O Brasil apresenta grande destaque na produção de mamão, sendo o segundo maior produtor do mundo, com aproximadamente 1.4 milhão de toneladas, respondendo por 10,91% da produção mundial em 2016 (FAOSTAT, 2018). Neste ano, o Nordeste foi a maior região produtora de mamão do país, respondendo por 71,33% da produção nacional (IBGE, 2018). Dentre as cultivares de mamão produzidas no Brasil as do grupo ‘Solo’, como o mamão ‘Sunrise Solo’, são as mais produzidas devido ao alto potencial endogâmico e frutos de menor tamanho ($\approx 0,35$ a $0,70$ kg) que são mais aceitos no mercado externo (NUNES et al., 2015).

O mamão é um fruto climatérico e, apesar de grande produção e potencial de expandir a comercialização, apresenta alta perecibilidade, cujo rápido amadurecimento envolve marcantes modificações bioquímicas e fisiológicas que refletem na qualidade e conservação pós-colheita (ALI et al., 2011; HUERTA-OCAMPO et al., 2012; SHADMANI et al., 2015). Além disso, a casca muito fina do fruto dificulta as operações de transporte e comercialização, causando perdas pós-colheita (EMBRABA, 2018). Diante disso, diversas tecnologias têm sido propostas buscando o prolongamento da vida útil pós-colheita do mamão, tais como, tratamentos hidrotérmicos (AYÓN-REYNA et al., 2017; SUPAPVANICH; PROMYOU, 2017), armazenamento refrigerado (GOMES; FABI; PURGATTO, 2016), elicitores (DEMARTELAERE et al., 2017) e aplicação de óxido nítrico (LI et al., 2014) e recobrimentos biodegradáveis (ALI et al., 2011; HAMZAH et al., 2013).

O armazenamento refrigerado é uma tecnologia das mais eficientes na extensão da vida útil pós-colheita de frutos e hortaliças, uma vez que a redução da temperatura pode reduzir a atividade metabólica e a taxa respiratória do mamão (GOMES et al., 2016). No entanto, o uso de refrigeração tem elevado custo e pode ser limitante em sistemas de produção mais carentes, como na agricultura familiar. Além disso, a redução da temperatura no armazenamento de mamão pode causar desordens fisiológicas em mamão, tais como o dano pelo frio caracterizado pelo aparecimento de cavidades e podridões na superfície e amadurecimento irregular (ZOU et al., 2014). Nessa perspectiva, aplicar tecnologias de conservação sustentáveis, que possibilitem prolongar a vida útil pós-colheita do mamão e manter a qualidade sob a condição ambiente, são cada vez mais necessárias. Adicionalmente, a eficiência de tecnologias desta natureza na condição

ambiente, assegurariam seu sucesso sob refrigeração, sob temperaturas adequadas. Nesta premissa, os recobrimentos biodegradáveis têm sido explorados, devido a alta disponibilidade das matérias primas e baixo custo de produção (FALGUERA et al., 2011; HAN, 2014; GUIMARÃES et al., 2017). Entretanto, estes recobrimentos precisam agregar tecnologias inovadoras, eficientes com relação à conservação pós-colheita, além de serem sustentáveis ao meio ambiente e inócuas à saúde humana (AZERÊDO et al., 2016).

Os recobrimentos biodegradáveis podem ser formulados a partir de diversos materiais naturais e seguros ao ser humano, como proteínas e polissacarídeos (ACEVEDO-FANI et al., 2015; HAN et al., 2014), os quais podem atuar como barreira ao CO₂ e O₂, ocasionando redução da taxa metabólica dos frutos (GONZALEZ-AGUILAR et al., 2010). Neste contexto, a fécula de mandioca tem se destacado amplamente entre os materiais usados na formulação de recobrimentos biodegradáveis, devido sua elevada abundância e baixo custo de produção e facilidade de extração (ORIANI et al., 2014; VERSINO et al., 2016).

Entretanto, na formulação de recobrimentos à base de polissacarídeos, como as féculas, é necessário a adição de agentes plastificantes, substâncias de baixo peso molecular que tem por finalidade aumentar a plasticidade, melhorando a estrutura e propriedade de barreira dos polímeros obtidos (HAN, 2014). Neste sentido, o glicerol tem sido o agente plastificante mais usado na formulação de filmes e recobrimentos biodegradáveis (BOCQUÉ et al., 2016). No entanto, como alternativa inovadora e natural à este plastificante, os solventes naturais eutéticos profundos (NADES), que podem ser produzidos com grau alimentar, a partir de compostos naturais de baixa ou nenhuma toxicidade, têm sido explorados devido ao seu potencial como agente plastificante, melhorando as propriedades de permeabilidade a vapor de água e mecânicas de polímeros (COLOMINES et al., 2016; ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2016; ZDANOWICZ; JOHANSSON, 2017).

Os NADES são formulados a partir da mistura de compostos catiônicos e aniônicos, naturais e não tóxicos ao seres humanos, sendo que a mistura (NADES) apresenta ponto de fusão inferior que seus componentes isolados (PAIVA et al., 2014). O cloreto de colina tem sido amplamente usado como componente catiônico na formulação de NADES, que pode ser combinado geralmente com ácidos orgânicos, que são bons doadores de hidrogênio (COLOMINES et al., 2016; ZDANOWICZ & JOHANSSON, 2016).

Neste sentido, o ácido oxálico pode ser combinado com o cloreto de colina para a formulação de NADES (MARTÍNEZ et al., 2016) e têm demonstrado potencial de uso na conservação pós-colheita de frutos e hortaliças, atuando no retardo do amadurecimento (HUANG et al., 2013a; ÖZ; KAFKAS; BOZDOĞAN, 2016; RAZZAQ et al., 2015), na indução de resistência contra fungos (DENG et al., 2015; RUÍZ-JIMÉNEZ et al., 2014), por estimular o metabolismo secundário e a síntese de fenólicos (LI et al., 2014; RAZAVI; HAJILOU, 2016; RAZZAQ et al., 2015), e na mitigação de desordens fisiológicas (HUANG et al., 2013b; LI et al., 2016; RUÍZ-JIMÉNEZ et al., 2014), o que lhe confere caráter funcional. Diante disso, o uso de NADES como plastificante em recobrimentos biodegradáveis possibilita a incorporação eficiente de moléculas de grande potencial na conservação de frutos e hortaliças, como o ácido oxálico. No entanto, ainda não foram realizados estudos explorando o potencial do uso de NADES como agente plastificante e funcional em recobrimentos biodegradáveis, bem como o seu potencial em propiciar a manutenção da qualidade e prolongamento da vida útil pós-colheita durante o armazenamento de frutos.

Aditivos sustentáveis com potencial antimicrobianos também podem ser incorporados em recobrimentos biodegradáveis. Neste sentido, óleos essenciais de laranja doce tem sido explorado por apresentar elevado potencial antimicrobiano (GOMES et al., 2017) e elevada atividade antioxidante (ADEMOSUN et al., 2015), podendo a sua combinação com recobrimentos de fécula de mandioca adicionados ao NADES ser uma alternativa importante na manutenção da qualidade e prolongamento da vida útil de mamão.

O mamão apresenta elevado consumo devido suas excelentes características sensoriais, especialmente pela polpa de cor atrativa (alaranjada) pela presença de β -caroteno, significativos teores de ácido ascórbico e sabor agradável (bom equilíbrio entre açúcares e ácidos orgânicos) (GALO et al., 2014). Além disso, o mamão é reconhecido pelo significativo potencial funcional, que é relacionado com o metabolismo antioxidante destes frutos, composto por dois sistemas: o enzimático (composto pelas enzimas, SOD, CAT, APX, POD, GR e MDHA) e o não enzimático (ácido ascórbico, carotenóides e fenólicos) (GALO et al., 2014; LATA et al., 2018). Essas características são influenciadas pelas transformações metabólicas decorrentes do processo de maturação dos frutos, cujos impactos podem ser positivos e negativos a depender dos tratamentos aplicados nas operações de pós-colheita (FALGUERA et al., 2011). Diante disso, o entendimento de como a combinação de NADES como a matriz polimérica de recobrimentos de fécula de

mandioca afetam a fisiologia, características físico-químicas e o metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento na condição ambiente, fornecerá informações fundamentais sobre o potencial desta tecnologia inovadora e limpa na manutenção da qualidade de frutos e hortícolas, abrindo possibilidades para seu amplo uso. Neste sentido, este trabalho foi dividido em dois experimentos. O primeiro teve o objetivo de avaliar a fisiologia e conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ sob associações de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico com recobrimentos a base de fécula de mandioca durante o armazenamento em condição ambiente. O segundo teve o objetivo de avaliar o efeito da aplicação da associação de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico em recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de mandioca nos compostos bioativos e metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento em condição ambiente.

REFERÊNCIAS

- ADEMOSUN, A. O. et al. Comparative Study of Chemical Composition, In Vitro Inhibition of Cholinergic and Monoaminergic Enzymes, and Antioxidant Potentials of Essential Oil from Peels and Seeds of Sweet Orange (*Citrus Sinensis* [L.] Osbeck) Fruits. **Journal of Food Biochemistry**, v. 4514, 2015.
- ALI, A. et al. Effect of chitosan coatings on the physicochemical characteristics of Ekotika II papaya (*Carica papaya* L.) fruit during cold storage. **Food Chemistry**, v. 124, n. 2, p. 620–626, 2011.
- AYÓN-REYNA, L. E. et al. Application of a hydrothermal-calcium chloride treatment to inhibit postharvest anthracnose development in papaya. **Postharvest Biology and Technology**, v. 124, p. 85–90, 2017.
- BOCQUÉ, M. et al. Petro-based and bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry**, v. 54, n. 1, p. 11–33, 2016.
- COLOMINES, G. et al. Biofriendly ionic liquids for starch plasticization: a screening approach. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90331–90337, 2016.
- DEMARTELAERE, A. C. F. et al. Elicitors on the control of anthracnose and post-harvest quality in papaya fruits. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 47, n. 2, p. 211–217, 2017.
- EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Mamão. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/mandioca-e-fruticultura/cultivos/mamao>>. Acesso em: 20 de agosto de 2017
- FAOSTAT - Food and agriculture organization of the united nations. FAOSTAT Database Gateway-FAO. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#home>>. Acesso em: 01 de Janeiro 2018.
- DENG, J. et al. Postharvest oxalic acid treatment induces resistance against pink rot by priming in muskmelon (*Cucumis melo* L.) fruit. **Postharvest Biology and Technology**, v. 106, p. 53–61, 2015.
- FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.
- GALO, J. DE Q. B. et al. Conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ com uso de quitosana. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v. 36, n. 2, p. 305–312, 2014.
- GOMES, B. L.; FABÍ, J. P.; PURGATTO, E. Cold storage affects the volatile profile and expression of a putative linalool synthase of papaya fruit. **Food Research International**, v. 89, p. 654–660, 2016.
- GOMES, M. DE S. et al. Effect of edible coatings with essential oils on the quality of red raspberries over shelf-life. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 97, n. 3, p. 929–938, 2017.
- GONZALEZ-AGUILAR, G. A. et al. Improvement of the antioxidant status of tropical fruits as a secondary response to some postharvest treatments. **Trends in Food Science and Technology**, v. 21, n. 10, p. 475–482, 2010.

- GUIMARÃES, G. H. C. et al. Impact of cassava starch-alginate based coatings added with ascorbic acid and elicitor on quality and sensory attributes during pineapple storage. **African Journal of Agricultural Research**, v. 12, n. 9, p. 664–673, 2017.
- HAMZAH, H. M. et al. Carrageenan as an alternative coating for papaya (*Carica papaya* L. cv. Eksotika). **Postharvest Biology and Technology**, v. 75, p. 142–146, 2013.
- HAN, J. H. **Edible Films and Coatings: A Review**. [s.l.] Elsevier Ltd, 2014.
- HUANG, H. et al. Effect of oxalic acid on ripening attributes of banana fruit during storage. **Postharvest Biology and Technology**, v. 84, p. 22–27, 2013a.
- HUANG, H. et al. Effect of oxalic acid on antibrowning of banana (*Musa* spp., AAA group, cv. “Brazil”) fruit during storage. **Scientia Horticulturae**, v. 160, p. 208–212, 2013b.
- HUERTA-OCAMPO, J. Á. et al. Proteomic analysis of differentially accumulated proteins during ripening and in response to 1-MCP in papaya fruit. **Journal of Proteomics**, v. 75, n. 7, p. 2160–2169, 2012.
- IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Produção Agrícola Municipal**. Disponível em: <https://www.google.com.br/search?q=ibge&oq=ibge&aqs=chrome..69i57j69i60j0j69i60l3.3564j0j7&sourceid=chrome&ie=UTF-8>>. Acesso em 12 Janeiro de 2018.
- LATA, D. et al. Effect of eco-safe compounds on postharvest quality preservation of papaya (*Carica papaya* L.). **Acta Physiologiae Plantarum**, v. 40, n. 1, p. 8, 2018.
- LI, P. et al. Pre-storage application of oxalic acid alleviates chilling injury in mango fruit by modulating proline metabolism and energy status under chilling stress. **Food Chemistry**, v. 142, p. 72–78, 2014.
- LI, P. et al. Alleviation of chilling injury in tomato fruit by exogenous application of oxalic acid. **Food Chemistry**, v. 202, p. 125–132, 2016.
- MARTÍNEZ, R. et al. Bio-renewable enantioselective aldol reaction in natural deep eutectic solvents. **Green Chemistry**, v. 18, n. 6, p. 1724–1730, 2016.
- NUNES, L. L. et al. Novos Híbridos de Mamoeiro Avaliados nas Condições de Cultivo Tradicional e no Semiárido Brasileiro. **Rev. Brasileira de Fruticultura**, v. 37, n. 1, p. 159–171, 2015.
- ORIANI, V. B. et al. Properties of cassava starch-based edible coating containing essential oils. **Journal of Food Science**, v. 79, n. 2, p. 189–194, 2014.
- ÖZ, A. T.; KAFKAS, E.; BOZDOĞAN, A. Combined effects of oxalic acid treatment and modified atmosphere packaging on postharvest quality of loquats during storage. **Turkish Journal of Agriculture and Forestry**, v. 40, n. 3, p. 433–440, 2016.
- PAIVA, A. et al. ChemInform Abstract: Natural Deep Eutectic Solvents - Solvents for the 21st Century. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 45, n. 24, p. no-no, 2014.
- RAZAVI, F.; HAJILOU, J. Enhancement of postharvest nutritional quality and antioxidant capacity of peach fruits by preharvest oxalic acid treatment. **Scientia Horticulturae**, v. 200, p. 95–101, 2016.

- RAZZAQ, K. et al. Effect of oxalic acid application on Samar Bahisht Chaunsa mango during ripening and postharvest. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 152–160, 2015.
- RUIZ-JIMÉNEZ, J. M. et al. Effect of oxalic acid on quality attributes of artichokes stored at ambient temperature. **Postharvest Biology and Technology**, v. 95, p. 60–63, 2014.
- SHADMANI, N. et al. Chilling injury incidence and antioxidant enzyme activities of *Carica papaya* L. “Frangi” as influenced by postharvest hot water treatment and storage temperature. **Postharvest Biology and Technology**, v. 99, p. 114–119, 2015.
- SUPAPVANICH, S.; PROMYOU, S. Hot water incorporated with salicylic acid dips maintaining physicochemical quality of “Holland” papaya fruit stored at room temperature. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, v. 29, n. 1, p. 18–24, 2017.
- VERSINO, F. et al. Starch-based films and food coatings: An overview. **Starch/Staerke**, v. 68, n. 11–12, p. 1026–1037, 2016.
- ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two- or three component deep eutectic solvents. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 103–112, 2016.
- ZDANOWICZ, M.; JOHANSSON, C. Impact of additives on mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 11–12, p. 1–10, 2017.
- ZOU, Y. et al. The relationship between the expression of ethylene-related genes and papaya fruit ripening disorder caused by chilling injury. **PLoS ONE**, v. 9, n. 12, p. 1–24, 2014.

ARTIGO I

Recobrimentos de Fécula de Mandioca Associada com NADES Retardam o Amadurecimento e Prolongam a Vida Útil Pós-Colheita de Mamão ‘Sunrise Solo’

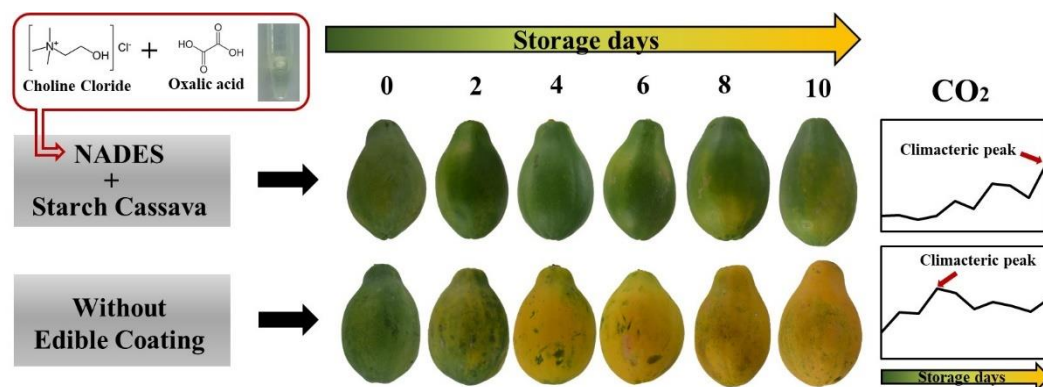
Será submetido a LWT-Food Science and Technology

ISSN: 0023-6438

Qualis: A1

Fator de impacto: 2.239

Recobrimentos de Fécula de Mandioca Associada com NADES Retardam o Amadurecimento e Prolongam a Vida Útil Pós-Colheita de Mamão ‘Sunrise Solo’



Graphical abstract: Associação de solvente natural eutético profundo de ácido oxálico e cloreto de colina (NADES) com recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de mandioca retardam o amadurecimento do mamão ‘Sunrise Solo’.

Highlights

NADES podem ser usados com agentes plastificantes funcionais retardando o amadurecimento de mamão

Recobrimentos contendo NADES retardam o pico climatérico dos frutos e diminuem a perda de massa

Uso de NADES como plastificante retarda o desenvolvimento da cor e a degradação da clorofila

O uso de NADES nos recobrimentos proporciona frutos mais saborosos de elevada aceitação sensorial

Resumo

O mamão apresenta elevada aceitação e comercialização, no entanto possui curta vida útil pós-colheita. Recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca associado com agentes plastificantes, tem sido intensamente estudados na manutenção da qualidade. Neste sentido, os solventes naturais eutéticos profundos (NADES) apresentam propriedades plastificantes e são produzidos de compostos naturais não tóxicos e que apresentam potencial de uso na pós-colheita, como o ácido oxálico. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo avaliar pela primeira vez a fisiologia e conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ sob associações de NADES com recobrimentos a base de fécula de mandioca (SNADES) durante o armazenamento em condição ambiente. Os mamões foram colhidos e transportados para o LBTPC/CCA/UFPB, onde foram lavados, sanificados, submetidos aos recobrimentos e armazenados em condição ambiente por 10 dias. O experimento foi realizado em DIC, sendo 4 recobrimentos (SNADES, fécula de mandioca associada com NADES mais óleo essencial de laranja doce (NADES+O), fécula de mandioca associada com glicerol (S+Gly) e frutos sem recobrimentos (C)), e avaliações a cada dois dias. Os dados foram submetidos a ANOVA, realizando análise de regressão polinomial. Os mamões recobertos com SNADES apresentaram redução na taxa respiratória e retardo no pico climatérico. Esses frutos também apresentaram maior atraso no desenvolvimento da coloração amarela, e mantiveram a firmeza elevada por mais tempo. O uso de SNADES retardou a redução nos teores de sólidos solúveis e relação SS/AT propiciando frutos mais saborosos. Além disso, os frutos com SNADES tiveram elevado aceite de comercialização e preferência de sabor. Diante do exposto, o NADES apresenta potencial para ser usado como agente plastificante e funcional em recobrimentos a base de fécula de mandioca, atuando na manutenção da qualidade e no

retardo do amadurecimento de mamão ‘Sunrise Solo’, prolongando a sua vida útil pós-colheita durante o armazenamento em condição ambiente

Palavras-Chave: *Carica papaya*., glicerol, NADES, qualidade, vida útil

1. Introdução

O mamão (*Carrica papaya L.*) é um fruto tropical consumido em todo o mundo (Singh & Sudhakar Rao, 2011), e o terceiro mais consumido no Brasil (Galo, Souza, Kusdra, & Mattiuz, 2014). O seu sabor é caracterizado como doce agradável, o que o torna um dos frutos mais exportados para os mercados Norte-americanos e Europeus (Carvalho, Kist, Santos, Filter, & Cássio, 2017). Em 2016, o Brasil foi o segundo maior produtor de mamão do mundo com uma produção de aproximadamente 1.4 milhão de toneladas, respondendo por 10,91% da produção mundial (FAOSTAT, 2017). As cultivares do grupo ‘Solo’, como a ‘Sunrise Solo’, são as mais produzidas no Brasil, devido ao alto potencial endogâmico e menor tamanho dos frutos, que são mais aceitos no mercado externo (Nunes, Pereira, Ribeiro Barros, De Brito Barros, & Ferregueti, 2015).

Apesar de grande produção, o mamão sendo um fruto climatérico é altamente perecível, cujo o amadurecimento envolve uma série de modificações fisiológicas e bioquímicas que refletem em sua qualidade (Ali, Muhammad, Sijam, & Siddiqui, 2011). A perecibilidade do mamão é o principal obstáculo no seu transporte a longas distâncias e diversas tecnologias pós-colheita tem sido estudadas visando o prolongamento da sua vida útil (Gonzalez-Aguilar, Villa-Rodriguez, Ayala-Zavala, c Yahia, 2010). Neste contexto, a aplicação de recobrimentos biodegradáveis tem desempenhado importante papel na conservação, distribuição e comercialização de frutos (Allegra et al., 2017), como o mamão.

Os recobrimentos biodegradáveis são formulados a partir de matérias primas naturais e seguras ao ser humano a exemplos de polissacarídeos. Esses materiais podem atuar como barreiras ao CO₂ e O₂, ocasionando redução da taxa metabólica dos frutos recobertos, bem como nos fatores responsáveis pelas transformações do amadurecimento (Gonzalez-Aguilar et al., 2010). A fécula de mandioca associada com glicerol como agente plastificante, tem sido amplamente explorado como recobrimento biodegradável (Praseptianga, Utami, Khasanah, L, Evirananda, I, & Kawiji, 2017). O glicerol é o agente plastificante mais usado na confecção de recobrimentos biodegradáveis, no entanto outros compostos incluindo sorbitol, ácidos policarboxílicos, sacarose entre outros tem sido testados (Han et al., 2014). Adicionalmente, componentes plastificantes naturais, de grau alimentar e que possam exercer funções específicas na conservação pós-colheita de frutos são altamente requeridos.

Neste sentido, os solventes naturais eutéticos profundos (NADES) são sistemas da química verde formulados a partir de componentes naturais que apresentam baixa ou nenhuma toxicidade aos seres humanos (Smith et al., 2014; Paiva et al., 2014), e que mais recentemente tem sido reportados como potentes plastificantes, atuando na melhoria das propriedades de permeabilidade a vapor de água e a gases e mecânicas dos polímeros (Zdanowicz & Johansson, 2016; Zdanowicz & Johansson et al., 2017). Os NADES são formulados da mistura de compostos catiônicos e aniônicos, sendo que a mistura (NADES) apresenta ponto de fusão inferior aos seus componentes isolados (Paiva et al., 2014).

O cloreto de colina tem sido amplamente usado como componente catiônico na formulação de NADES, combinada geralmente com ácidos orgânicos que são bons doadores de hidrogênio (Colomines, Decaen, Lourdin, & Leroy, 2016; Zdanowicz & Johansson, 2016; Zdanowicz & Johansson, 2017). O ácido oxálico tem sido amplamente

utilizado para o prolongamento da vida útil dos frutos, reprimindo a produção de etileno e reduzindo o amolecimentos de frutos de mangas (Razzaq, Khan, Malik, Shahid, & Ullah, 2015) e mantendo a aparência da casca e prolongando a vida útil de bananas (Huang et al., 2013). Adicionalmente, o ácido oxálico pode ser usado na formulação de NADES com cloreto de colina (Martínez, Berbegal, Guillena, & Ramón, 2016). Neste sentido, o uso de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico como plastificante em recobrimentos a base de fécula de mandioca pode ser uma alternativa para a manutenção da qualidade do mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento.

Os óleos essenciais têm sido importantes componentes antimicrobianos naturais adicionados em recobrimentos visando o controle de doenças, limitando o uso de fungicidas sintéticos na pós-colheita. Nesse contexto, a adição de óleos essenciais em recobrimentos de fécula de mandioca tem inibido o crescimento antimicrobiano e retardado o amadurecimento em mamão (Praseptiangga et al., 2017). Adicionalmente, o óleo de laranja doce apresenta elevada atividade antibacteriana e antifúngica, além de possuir elevado conteúdo de compostos fenólicos que lhe conferem elevada atividade antioxidante (Franco-Vega et al., 2016). Baseado nisso, a adição de óleo de laranja doce pode vim conferir controle de doenças e ampliar as propriedades de conservação dos recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca e NADES. Contudo, este trabalho tem como objetivo avaliar pela primeira vez a fisiologia e conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ sob associações de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico com recobrimentos a base de fécula de mandioca durante o armazenamento em condição ambiente.

2. Material e Métodos

2.1. Material Vegetal

Frutos de mamoeiros da cultivar ‘Sunrise Solo’ foram colhidos até 9:00 h da manhã, no estágio de maturidade comercial (fruto totalmente verde com traço amarelo de até 5%), de plantios comerciais no município de Sapé-PB, Brasil, sendo acondicionados em caixas plásticas e transportados para o Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita (LBTPC) do CCA/UFPB, localizado em Areia-PB.

A fécula de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) foi extraída no Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita conforme (Lima, Silva, Rocha, Nascimento, & Ramalho, 2012). O óleo essencial de laranja doce (*Citrus Aurantium dulces*) foi obtido da Ferquima Ind. e Com. Ltd. (Vargem Grande Paulista-SP, Brasil).

2.2. Químicos

Ácido oxálico, cloreto de colina e Tween 40 foram obtidos de Sigma Aldrich (São Paulo/SP, Brazil). Bicarbonato de sódio e glicerol foram adquiridos de Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Diadema/SP, Brazil). Acetona e o hidróxido de sódio foram obtidos de Labsynth (Diadema/SP, Brazil).

2.3. Formulação do solvente natural eutetico profundo (NADES)

O solvente natural eutetico profundo (NADES) foi obtido da combinação de ácido oxálico com cloreto de colina. Os componentes foram colocados em balão de vidro selado, adicionados de água ultrapurificada, aquecidos e agitados até a formação de uma mistura eutetica líquida e translúcida conforme Abbott, Boothby, Capper, Davies, & Rasheed, 2004. Em seguida, a mistura eutetica foi rotaevaporadora e os H⁺ livres no NADES foram neutralizados com bicarbonato de sódio, sendo o excesso e o sal formado removido por sucessivas centrifugações.

2.4. *Preparação dos recobrimentos biodegradáveis*

As soluções filmogênicas foram preparadas a partir de suspensões aquosas de fécula de mandioca a 2,25% (w/v), sob aquecimento controlado até atingir a temperatura de 70°C. O NADES á 1% (w/v) e o glicerol a 1% (w/v), foram adicionados na fase de resfriamento da solução filmogênica. O óleo essencial de laranja doce foi inicialmente adicionado a pequenas porções de NADES, Tween 40 e matriz filmogênica, e submetidos a força de cisalhamento com auxílio de ultra turrax. Sequencialmente, foram submetidos a ultrassom por 5 minutos e foram aplicado nas soluções filmogênicas, sob constante agitação, de modo a se obter a concentração final de 0,1%. Todas as concentrações usadas na formulação dos filmes foram determinadas com base em testes prévios.

2.5. *Aplicação dos recobrimentos*

No laboratório, os frutos foram lavados em água corrente e sanificados com solução de hipoclorito de sódio a 50 mg L⁻¹, por 2 minutos. Após secagem em condição ambiente, os seguintes recobrimentos foram aplicados nos frutos: controle (C), sem recobrimento; fécula de mandioca 2,25%+glicerol 1% (SGly); fécula de mandioca 2,25%+NADES1% (SNADES) e fécula de mandioca 2,25%+NADES1%+óleo de laranja doce 0,1% (SNADES+O). Os frutos foram imersos nos respectivos recobrimentos por 1 minuto e secos em temperatura ambiente, sob telas de aço inox. Os recobrimentos utilizados foram definidos em experimento piloto prévio com diferentes concetrações de fécula de mandioca, agente plastificante (glicerol e NADES) e óleo essencial.

2.6. *Delineamento experimental*

Após secagem, os frutos foram armazenados em bandejas de poliestireno expandido e armazenados em condição ambiente (24±3°C e 85±5% UR) durante 10 dias, sendo avaliados a cada 2 dias. O delineamento experimental foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial 4X6, sendo 4 recobrimentos e seis períodos de avaliação, com 3

repetições, compostas por 2 frutos cada. Para as variáveis perda de massa e CO₂ utilizou-se de parcelas subdivididas no tempo.

2.7. CO₂ e perda de massa

Na determinação da taxa respiratória (CO₂) os frutos foram acondicionados em recipientes dotados de entrada e saída controlada de ar sob sistema de fluxo contínuo de oxigênio. As leituras foram realizadas a cada 12 horas em um período de 10 dias. A coleta foi realizada com seringa de 1 mL, sendo injetada 0,1 mL no analisador de CO₂ Sable Systems PA-10. Os resultados foram expressos em mgCO₂/h/Kg de fruto conforme Nakamura, Sudhakar Rao, Shiina, Nawa (2003). A perda de massa (%) foi determinada pelo percentual acumulado obtido por diferença em relação à massa inicial (Lima et al., 2012).

2.8. Diferença de cor (ΔE), Índice de cor (IC), clorofila total e fluorescência da clorofila (FV/FM)

Os parâmetros de cor L , a e b foram obtidos por duas leituras objetivas na região equatorial da superfície dos frutos usando o colorímetro Minolta. O índice de cor (IC) que indica o grau de variação do verde para o amarelo foi calculado conforme Motta, Melo Queiroz, Figueirêdo, & Sousa (2015) pela equação: $IC = \frac{2000a}{L\sqrt{(a)^2+(b)^2}}$. A diferença de cor (ΔE) foi calculada pela equação: $\Delta E = \sqrt{(L_0 - L)^2 + (a_0 - a)^2 + (b_0 - b)^2}$, considerando a diferença entre a cor medida na primeira avaliação (L_0 , a_0 e b_0) com a cor medida 2, 4, 6, 8 e 10 (L , a , b) dias após o armazenamento (Allegra et al., 2017).

A clorofila total da casca foi determinada usando acetona 80% como solução extratora e realizando as leituras a 652 nm. Os resultados foram expressos em mg/100 g de casca conforme Engel & Poggiani, (1991).

A fluorescência da clorofila foi determinada usando fluorímetro Pocket PEA, tomando dois pontos equidistantes na região equatorial da superfície dos frutos para leituras. Foram obtidos os parâmetros de fluorescência máxima (Fm) e fluorescência variável (Fv) para o cálculo da relação Fv/Fm. Os frutos foram adaptados ao escuro durante 60 min e a intensidade luminosa estabelecida foi de $3000 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Azerêdo et al., 2016).

2.9. Firmeza, sólidos solúveis (SS), acidez titulável (TA) e relação SS/TA

A firmeza (N) foi determinada através do penetrômetro manual Magness Taylor Pressure Tester em duas leituras equidistantes na região equatorial dos frutos (Lima et al., 2012).

O sólidos solúveis (SS) foi determinado por leitura direta com refratômetro tipo Abbe com controle de temperatura (20 °C) (IAL, 2005). Acidez titulável (AT) foi quantificada por titulometria com solução de NaOH 0,1M, sendo os resultados expressos em g ácido cítrico/100g de polpa fresca (IAL, 2005). Relação SS/TA foi obtida mediante divisão dos índices de SS pelos resultados de TA (Lima et al., 2012).

2.10. Análise sensorial

Foi realizada análise sensorial, utilizando 10 painelistas treinados. As amostras foram compostas de 6 frutos por recobrimento, no período de 0 a 10 dias para as avaliações de aparência, e de 2 a 10 dias para as avaliações de flavor. As avaliações foram realizadas a cada 2 dias. Na avaliação de severidade de doenças utilizou-se escala de chave descritiva de aparência, com os seguintes graus de doença: 0= 0%; 1= >0 a 12,5%; 2= >12,5 a 25%; 3=>25 a 50% e 4= >50% (Tatagiba, Liberato, Zambolim, Ventura, & Costa, 2002). Para características de brilho da epiderme (0=ausente e 10=forte), aspecto desidratado (0=ausente e 10=forte) e comercialização (0=rejeito, 10= aceito e 6=limite de aceitação) e para as características de flavor, sabor característico (0=ausente e 10

=forte) e sabor estranho (0=ausente e 10=forte) o julgamento das amostras se deu através de ficha com escala de 10 cm (Queiroz & Treptow, 2006). A preferência de sabor dos avaliadores, foi avaliada por ordenação, onde 1=menos preferida e 4=mais.

2.11 Análise estatística

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) pelo teste F ($p \leq 0,05$). Para os dias de armazenamento e para a interação entre recobrimentos e dias de armazenamento, aplicou-se análise de regressão polinomial até segundo grau, considerando ajustados modelos que apresentavam coeficiente de determinação (R^2) igual ou superior a 60%. Para comparar os recobrimentos foi aplicado teste de Tukey ($p \leq 0,05$). Utilizou-se o software SAS[®] 9.3 (2011) para a realização dessas análises.

3. Resultados e Discussão

3.1. Taxa respiratória e perda de massa

O mamão é um fruto climatérico, caracterizado por apresentar pico na sua taxa respiratória (CO_2) e produção de etileno durante o amadurecimento (Singh & Rao, 2011; Zerpa-Catanho et al., 2017). Neste trabalho mamões colhidos verdes com até 5% de traço amarelo sem recobrimento (C), apresentaram pico de CO_2 no 4º dia de armazenamento ao ambiente (64,13 mg/h/kg). Os mamões recobertos com fécula de mandioca combinada com glicerol (SGly), e com solvente natural eutético profundo mais óleo essencial de laranja doce (SNADES+O) retardaram o pico climatérico em 3 dias no armazenamento ao ambiente, com taxa respiratória de 68,57 e 64,42 mg/h/kg, respectivamente. Por sua vez, quando o solvente natural eutético profundo foi combinado com fécula de mandioca (SNADES) foi propiciada clara redução da taxa respiratória dos frutos retardando o pico

climatérico em seis dias no armazenamento na condição ambiente (62.77) (Figura 1A),
indicando o potencial desta combinação no controle do armazenamento.

O pico climatérico regula uma série de modificações nos frutos como a coloração,
a perda de massa, produção de compostos que conferem sabor e aroma aos frutos e
aumento da atividade de enzimas envolvidas no amaciamento da polpa (Oliveira et al.,
2015; Zerpa-Catanho et al., 2017). Neste sentido, o retardo do pico respiratório pode
propiciar aos frutos SNADES manutenção da qualidade por um maior período de tempo,
prolongando sua vida útil pós-colheita.

Os recobrimentos de SNADES e SGly reduziram a perda de massa dos frutos
durante o armazenamento ao ambiente, apresentando em seu final valores 17,98%
inferiores aos frutos recobertos com SNADES+O e controle (Fig.1B). A redução da perda
de massa é um fator determinante na vida útil pós-colheita e na qualidade de frutos de
mamão, uma vez que minimiza as mudanças negativas na aparência (Ali et al., 2011;
Allegra et al., 2017).

O retardo no pico climatérico e a menor perda de massa dos frutos SNADES podem
estar associado com as boas propriedades de barreiras que o NADES pode ter
proporcionado ao polímero (Zdanowicz & Johansson, 2016), aumentando assim a
concentração interna de CO₂ no mamão (Ali et al., 2011), ocasionando o atraso dos
processos relacionados com o amadurecimento (Paul & Pandey, 2014) que resultam em
menor perda de água dos frutos (Azene, Workneh, & Woldetsadik, 2014; Praseptiangga
et al., 2017). Adicionalmente, a presença de ácido oxálico na composição do NADES,
também pode ter contribuído na redução da taxa metabólica reduzindo a taxa respiratória
e retardado o pico climatérico, como reportado em banana (Huang et al., 2013) e manga
(Razzaq et al., 2013), ambos com redução da perda de massa desses frutos.

3.2. *Diferença de cor (ΔE), índice de cor (IC), clorofila total, fluorescência máxima (FM), fluorescência variável (FV) e relação FV/FM*

A coloração da casca é um dos principais atributos relacionados com a aceitação do consumidor e o melhor índice de maturidade de mamão (Singh & Rao, 2011; Narsaiah et al., 2015). O uso de recobrimento SNADES proporcionou a manutenção da coloração verde da superfície dos mamões ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento ao ambiente (Fig. 2), apresentando menores índices de cor CI (Fig. 3A) e de mudança de coloração– ΔE (Fig. 3B). Mamões recobertos com SGly e SNADES+O apresentaram evolução de coloração amarela mais rápida que os frutos com SNADES (Fig. 2), com maiores índice de CI e ΔE . Frutos do controle tiveram os maiores índices de CI e ΔE durante o armazenamento ao ambiente, apresentando no 4º dia coloração de casca amarela predominantemente desenvolvida (Fig. 2).

A atraso da cor em mamão pode ser resultado da redução da taxa metabólica, claramente demonstrada pela redução da taxa respiratória dos frutos, que pode ter ocasionado uma mudança na atmosfera interna do fruto, acarretando no atraso do amadurecimento e consequente redução na mudança de cor (Ali et al., 2011). Neste sentido, o atraso na mudança de cor dos frutos recobertos com SNADES pode ser devido a baixa taxa metabólica que acarretou no retardo do amadurecimento. Adicionalmente, o ácido oxálico, presente na composição do NADES, também pode ter atuado no retardo do desenvolvimento da coloração dos frutos como reportado para banana (Huang et al., 2013) e nêspera (Öz, Kafkas, & Bozdoğan, 2016).

A degradação da clorofila promove o desenvolvimento da coloração amarela em mamão, logo deve ser minimizada durante o armazenamento (Huang et al., 2013; Lata, Aftab, Homa, Ahmad, & Siddiqui, 2018). Adicionalmente, os principais fatores relacionados com a degradação da clorofila são as mudanças no pH decorrente de

alterações nas membranas do vacúolo e vazamento de ácidos orgânicos, aumento do potencial oxidativo e da atividade da clorofilase, sendo que todos esses mecanismos são regulados pelo etileno e acelerados paralelos ao aumento da atividade respiratória e avanço do amadurecimento (Hörtensteiner & Kräutler, 2011). Neste sentido, mamões recobertos com SNADES apresentaram retardo marcante na taxa respiratória e no pico climatérico (Fig 1A) e mostraram melhor preservação do conteúdo da clorofila total da casca durante o armazenamento, apresentando menor decréscimo e maiores teores no 10º dia (Fig. 3C). Por sua vez, os frutos controle e recobertos com SNADES+O apresentaram os maiores decréscimos nos teores de clorofila total.

A relação F_v/F_m (Fig. 3D) indica o rendimento quântico máximo do fotossistema II (PSII) e tem sido muito utilizada como índice de avaliação de danos em tecidos vegetais, uma vez que a atividade do PSII tende a ser diminuída sob condições de estresse (Yang, Song, Fillmore, Pang, & Zhang, 2011; Hägele et al., 2016). Mamões recobertos (SNADES, SGly e SNADES+O) mantiveram a relação F_v/F_m estável durante 10 dias de armazenamento na condição ambiente, por sua vez, os frutos sem recobrimento tiveram acentuada redução a partir do quarto dia de armazenamento, apresentando no último dia valores 9,36% inferiores aos frutos recobertos. Em banana Huang et al. (2013), reportou que durante o avanço do amadurecimento os complexos proteína-clorofila são degradados acarretando em diminuição da relação F_v/F_m . A diminuição da relação F_v/F_m , portanto, está relacionada com o amadurecimento e com o aumento da produção de etileno de banana (Yang et al. 2011) e é considerado um importante indicador de maturação para manga (Lechaudel, Urban, & Joas, 2010; Azerêdo et al., 2016). Adicionalmente, a relação F_v/F_m tem se destacado como um importante predictor da qualidade de frutos, apresentando potencial de uso em sistemas de análises não

destrutivas (Lechaudel et al., 2010; Lou, Hu, Zhang, Sun, & Lu, 2012; Azerêdo et al., 2016).

3.3. Firmeza, sólidos solúveis (SS), acidez titulável (TA), relação SS/TA

A utilização de recobrimentos SNADES manteve a firmeza mais elevada em frutos até o sexto dia de armazenamento na condição ambiente. Por sua vez, os frutos recobertos com SGly apresentaram expressiva redução da firmeza no 4º dia ao ambiente, enquanto frutos controle (C) e recobertos com SNADES+O apresentaram elevada redução de firmeza do 0 ao 4º dia, seguido de estabilização do 4º ao 10º dia (Fig. 4A).

A redução da firmeza do mamão está associada geralmente a atividades de enzimas da parede celular, como pectina metil esterase, poligalacturonase, α -manosidase, α -galactosidase, β -galactosidase, xilanase e celulase, que estão relacionadas com a degradação dos polissacarídeos estruturais e que podem ter sua atividade reduzida pela redução da taxa metabólica (Yao et al., 2012; Singh & Rao, 2011). A perda de firmeza também pode estar associada com a perda de água que causa a perda de turgor celular (Paniagua, East, Hindmarsh, & Heyes, 2013). Neste sentido, os processos que culminaram na redução da taxa respiratória dos frutos recobertos com SNADES podem ter contribuído para manter sua firmeza por mais tempo (Fig. 1A), diminuindo a atividade dessas enzimas e a menor perda de massa (Fig. 1B) manteve células mais turgidas.

Os sólidos solúveis (SS) dos mamões recobertos com SNADES e SGly tiveram incrementos linear e apresentaram os maiores teores no 10º dia de armazenamento. Por sua vez, os frutos do controle e recobertos com SNADES+O apresentaram acréscimos até o sexto dia, seguidos de decréscimo até o 10º dia de armazenamento (Fig 4B). Azene et al. (2014) em mamão ‘Solo’ sob atmosfera modificada em condição ambiente apresentam maior teor de SS em relação aos do controle, que por sua vez tiveram redução do teor de SS no fim do armazenamento. O aumento nos teores de SS durante o armazenamento está

relacionado com a solubilização de carboidratos mais complexos em mais simples, decorrente do amadurecimento (Waghmare & Annapure, 2013). Por sua vez, o decréscimo posterior do SS como observado nos frutos controle e recobertos com SNADES+O, pode ser devido ao uso dos açúcares como substrato para a respiração, pelo aumento da atividade do ciclo de Krebs seguido da senescência dos frutos (Ali, Ong, & Forney, 2014).

Os teores de acidez titulável (TA) apresentaram pequena variação entre os recobrimentos aplicados aos frutos. Frutos controle tiveram incremento no 4º dia, seguido de redução até 10º dia na condição ambiente. Frutos com recobrimentos apresentaram redução na TA e apresentarem teores similares aos frutos controle no 10º dia de armazenamento (Fig. 4C). Zerpa-Catanho et al. (2017), reportaram teores de AT em mamão ‘Pococi’ que estão próximos dos observados neste trabalho com teores variando de 0,08 a 0,15 g/100g. A diminuição na TA durante o armazenamento de mamão pode ser explicada pelo consumo dos ácidos orgânicos no ciclo de Krebs, que são utilizados como importantes substratos na gliconeogênese durante o amadurecimento de frutos (Narsaiah et al., 2015; Lata et al., 2018), para aumento desenvolvimento das características de qualidade dos frutos.

A relação SS/AT expressa o equilíbrio entre a doçura e a acidez dos frutos, simulando, em parte, o sabor do fruto que é percebido pelos consumidores (Lima et al., 2012). Mamões recobertos com SNADES e SGly apresentaram aumento linear e quadrático da relação SS/TA, respectivamente, com os maiores índices no 10º dia em condição ambiente. Os frutos controle tiveram incremento do 4º ao 8º dia, no entanto apresentaram declínio no 10º dia, com os menores índices (Fig 4D), que pode ter sido devido a depleção dos conteúdos de SS observado do 8º ao 10º dia. Neste sentido, Galo et al. (2014), também reportaram maior relação SS/AT em mamões ‘ Sunrise Solo’

recobertos com quitosana, quando comparados aos frutos sem recobrimento, que foi relacionando aos maiores níveis de SS.

3.4. Qualidade sensorial

Não houve incidência de podridões em frutos de todos os recobrimentos durante os 10 dias de armazenamento ao ambiente, portanto todos os frutos apresentaram severidade de doenças de 0%.

Os frutos controle tiveram média de brilho de epiderme 226% inferiores aos frutos recobertos. A percepção de brilho da epiderme dos frutos recobertos diminuiu ao longo do armazenamento. Entretanto, a utilização de SNADES preservou a percepção do brilho da epiderme frutos, que manteve maiores valores durante o armazenamento ao ambiente (Fig. 5A). Frutos recobertos com SNADES também apresentaram menores percepções pelos painelistas para aspecto desidratado durante o armazenamento, com médias 45% inferiores aos frutos recobertos com SGly, 61,16% inferiores aos frutos recobertos com SNADES+O e 67,80% inferiores aos frutos controle, no 10º dia de armazenamento ao ambiente (Fig. 5B).

O uso de recobrimentos SNADES e SGly mantiveram os frutos 37% e 29%, respectivamente, acima do limite de aceitação ao 10º dia ao ambiente, similar com a aceitação de comercialização dos frutos no início do armazenamento. Por sua vez, os mamões controle tiveram redução linear na aceitação de comercialização que a partir do 6º ficou abaixo do limite de aceitação. Os frutos recobertos com SNADES+O apresentou no 10º dia notas no limite da aceitação dos painelistas (Fig. 5C).

A intensidade de percepção do sabor característico dos frutos recobertos com SNADES e SGly apresentaram acréscimo linear (Fig 5D), com as maiores médias no último dia de armazenamento. Estes frutos também apresentaram a menor percepção de sabor estranho no 10º dia do armazenamento ao ambiente (Fig. 5E). Estes resultados

indicam, que o uso destes recobrimentos não modificaram o sabor dos frutos e os preservaram até os últimos dias de avaliação. Por sua vez, os painelistas perceberam a redução e menor intensidade do sabor característico dos frutos controle e revestido com SNADES+O durante o armazenamento com menores médias (Fig. 5D), bem como a maior percepção de sabor estranho no 10º dia ao ambiente (Fig. 5E).

Com relação a preferência de sabor dos provadores, os frutos revestidos com SNADES e SGly tiveram acréscimo durante o armazenamento com os maiores valores no último dia de armazenamento. Em contraste, os frutos sem recobrimento e revestido com SNADES+O tiveram decréscimo e apresentavam-se menos preferidos no dia 10 (Fig. 5F).

Em conjunto, esses dados demonstram que a utilização de recobrimentos SNADES, em mamões ‘Sunrise Solo’, proporcionou a manutenção da aparência dos frutos e a elevada aceitação de comercialização durante o armazenamento na condição ambiente. Além disso, proporcionou a maior preferência de sabor pelos consumidores de mamões, em conjunto com os frutos SGly, devido o incremento do sabor característico durante o armazenamento e a ausência de sabores estranhos. Ali et al. (2011) também reportaram a superioridade da qualidade sensorial de mamão ‘Eksotika II’ recobertos com quitosana 1,5% quando comparados aos fruto sem recobrimento, ao final do armazenamento. Adicionalmente, no mercado de frutos frescas só é aceitável o emprego de tecnologias que sejam capazes de atender aos requisitos de segurança alimentar e aceitação dos consumidores (Ali et al., 2014). Neste sentido o fornecimento de frutos de melhor aparência, sabor e de longa vida útil utilizando recobrimentos inócuos a saúde , como os frutos recobertos com SNADES, é um desafio inovador na conservação pós-colheita de frutos. Ressalta-se que a perda de características que conferem a qualidade são também

relacionados com a regulação genética e bioquímica dos frutos (Gomes, Fabi, & Purgatto, 2016).

4. Conclusão

Neste estudo é demonstrado pela primeira vez o efeito da associação de solvente natural eutético profundo de cloreto de colina e ácido oxálico (NADES) com recobrimentos a base de fécula de mandioca na fisiologia e qualidade de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento.

Os mamões recobertos com combinação de NADES com fécula de mandioca (SNADES) apresentaram redução na taxa respiratória, com retardo de 6 dias no pico climatérico, quando comparadas aos frutos sem recobrimento, e de 3 dias quando comparados com os frutos recobertos com fécula de mandioca associado com NADES mais óleo de laranja doce (SNADES+O) e com glicerol (SGly), plastificante mais amplamente usado em recobrimentos a base de polímeros naturais. Frutos recobertos com SNADES também apresentaram maior atraso no desenvolvimento da coloração amarela resultante de menor taxa de degradação de clorofila, e mantiveram a firmeza por mais tempo, indicando retardo no amadurecimento do mamão ‘Sunrise Solo’.

Adicionalmente, o emprego de SNADES retardou o declínio nos teores de sólidos solúveis e relação SS/AT, verificado nos frutos sem recobrimento e SNADES+O, propiciando frutos mais saborosos. Além disso, os frutos recobertos com SNADES apresentaram seis dias adicionais de aceite de comercialização, quando comparados com aos frutos sem recobrimento, apresentando elevado brilho e baixo índice de desidratação, bem como foram mais preferidos quanto ao sabor, em conjunto com os frutos recobertos com SGly, devido a elevada percepção de sabor característico e baixa percepção de sabor estranho.

Assim, o NADES apresenta potencial para ser usado como agente plastificante e funcional em recobrimentos a base de fécula de mandioca, atuando na manutenção da qualidade e no retardo do amadurecimento de mamão ‘Sunrise Solo’, prolongando a sua vida útil pós-colheita durante o armazenamento ao ambiente.

5. Agradecimentos

Os autores, agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro (subsídios nº 403847 / 2013-3 e nº 401515 / 2014-1), e pela bolsa para o primeiro autor.

6. Conflito de interesses

Não há conflitos de interesse neste documento.

7. Referências

- Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., & Rasheed, R. K. (2004). Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 126(29), 9142–9147. <http://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Ali, A., Muhammad, M. T. M., Sijam, K., & Siddiqui, Y. (2011). Effect of chitosan coatings on the physicochemical characteristics of Eksotika II papaya (*Carica papaya* L.) fruit during cold storage. *Food Chemistry*, 124(2), 620–626. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2010.06.085>
- Ali, A., Ong, M. K., & Forney, C. F. (2014). Effect of ozone pre-conditioning on quality and antioxidant capacity of papaya fruit during ambient storage. *Food Chemistry*, 142, 19–26. <http://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.039>

- 460 Allegra, A., Sortino, G., Inglese, P., Settanni, L., Todaro, A., & Gallotta, A. (2017). The
461 effectiveness of *Opuntia ficus-indica* mucilage edible coating on post-harvest
462 maintenance of “Dottato” fig (*Ficus carica* L.) fruit. *Food Packaging and Shelf Life*,
463 12(December 2016), 135–141. <http://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.04.010>
- 464 Azene, M., Workneh, T. S., & Woldetsadik, K. (2014). Effect of packaging materials and
465 storage environment on postharvest quality of papaya fruit. *Journal of Food Science*
466 *and Technology*, 51(6), 1041–1055. <http://doi.org/10.1007/s13197-011-0607-6>
- 467 Azerêdo, L. P. M., Silva, S. M., Lima, M. A. C., Dantas, R. L., & Pereira, W. E. (2016).
468 Qualidade de manga “tommy atkins” da produção integrada recoberta com fécula
469 de mandioca associada a óleos essenciais e quitosana. *Revista Brasileira de*
470 *Fruticultura*, 38(1), 141–150. <http://doi.org/10.1590/0100-2945-270/14>
- 471 Bocqué, M., Voirin, C., Lapinte, V., Caillol, S., & Robin, J. J. (2016). Petro-based and
472 bio-based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. *Journal of*
473 *Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 54(1), 11–33.
474 <http://doi.org/10.1002/pola.27917>
- 475 Carvalho, C., Kist, B. B., Santos, C. E., Filter, M. T., & Cássio, F. (2017). *Anuário*
476 *Brasileiro da Fruticultura Brazilian Fruit Yearbook*. Editora Gazeta. Santa Cruz do
477 Sul: Editora Gazeta.
- 478 Colomines, G., Decaen, P., Lourdin, D., & Leroy, E. (2016). Biofriendly ionic liquids for
479 starch plasticization: a screening approach. *RSC Advances*, 6(93), 90331–90337.
480 <http://doi.org/10.1039/C6RA16573G>
- 481 Engel, V. L., & Poggiani, F. (1991). Estudo da concentração de clorofila nas folhas e seu
482 espectro de absorção de luz em função do sombreamento em mudas de quatro
483 espécies FLORESTAIS NATIVAS. *Revista Brasileira de Fisiologia Vegetal*,

484 3(January 1991), 39–45.

485 FAOSTAT - Food and agriculture organization of the united nations. *Roma: FAOSTAT*
 486 *Database Gateway-FAO*. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/#home/>>.
 487 Acesso em: 01 Jan. 2017.

488 Franco-Vega, A., Reyes-Jurado, F., Cardoso-Ugarte, G., Sosa-Morales, M. E. Palou, E.
 489 López-Malo, A. (2016). Sweet Orange (*Citrus sinensis*) Oils. *Essential Oils in Food*
 490 *Preservation, Flavor and Safety*. Londres. Academic Press is an imprint of Elsevier,
 491 783-790. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-416641-7.00089-4>

492 Galo, J. de Q. B., Souza, M. L. de, Kusdra, J. F., & Mattiuz, C. F. M. (2014). Conservação
 493 pós-colheita de mamão “Sunrise Solo” com uso de quitosana. *Revista Brasileira de*
 494 *Fruticultura*, 36(2), 305–312. <http://doi.org/10.1590/0100-2945-194/13>

495 Gomes, B. L., Fabi, J. P., & Purgatto, E. (2016). Cold storage affects the volatile profile
 496 and expression of a putative linalool synthase of papaya fruit. *Food Research*
 497 *International*, 89, 654–660. <http://doi.org/10.1016/j.foodres.2016.09.025>

498 Gonzalez-Aguilar, G. A., Villa-Rodriguez, J. A., Ayala-Zavala, J. F., & Yahia, E. M.
 499 (2010). Improvement of the antioxidant status of tropical fruits as a secondary
 500 response to some postharvest treatments. *Trends in Food Science and Technology*,
 501 21(10), 475–482. <http://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.07.004>

502 IAL - Instituto Adolfo Lutz. (2005). *Métodos físico-químicos para análise de alimentos*.
 503 In O. Zenebon & N. S. Pascuet (4. Ed). Procedimentos e Determinações Gerais. São
 504 Paulo. Instituto Adolfo Lutz. p. 103–105

505 Hägele, F., Baur, S., Menegat, A., Gerhards, R., Carle, R., & Schweiggert, R. M. (2016).
 506 Chlorophyll Fluorescence Imaging for Monitoring the Effects of Minimal

507 Processing and Warm Water Treatments on Physiological Properties and Quality
 508 Attributes of Fresh-Cut Salads. *Food and Bioprocess Technology*, 9(4), 650–663.
 509 <http://doi.org/10.1007/s11947-015-1661-2>

510 Hörtensteiner, S., & Kräutler, B. (2011). Chlorophyll breakdown in higher plants.
 511 *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics*, 1807(8), 977–988.
 512 <http://doi.org/10.1016/j.bbabbio.2010.12.007>

513 Han, J. H. (2014). *Edible Films and Coatings: A Review*. Innovations in Food Packaging:
 514 Second Edition. Elsevier Ltd. <http://doi.org/10.1016/B978-0-12-394601-0.00009-6>

515 Huang, H., Jing, G., Guo, L., Zhang, D., Yang, B., Duan, X., ... Jiang, Y. (2013). Effect
 516 of oxalic acid on ripening attributes of banana fruit during storage. *Postharvest*
 517 *Biology and Technology*, 84, 22–27.
 518 <http://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.04.002>

519 Lata, D., Aftab, M. A., Homa, F., Ahmad, M. S., & Siddiqui, M. W. (2018). Effect of
 520 eco-safe compounds on postharvest quality preservation of papaya (*Carica papaya*
 521 L.). *Acta Physiologiae Plantarum*, 40(1), 8. [http://doi.org/10.1007/s11738-017-](http://doi.org/10.1007/s11738-017-2584-5)
 522 2584-5

523 Lechaudel, M., Urban, L., & Joas, J. (2010). Chlorophyll fluorescence, a nondestructive
 524 method to assess maturity of mango fruits (Cv. “cogshall”) without growth
 525 conditions bias. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(13), 7532–7538.
 526 <http://doi.org/10.1021/jf101216t>

527 Lima, A. B. de, Silva, S. de M., Rocha, A., Nascimento, L. C. do, & Ramalho, F. de S.
 528 (2012). Conservação pós-colheita de manga “Tommy Atkins” orgânica sob
 529 recobrimentos bio-orgânicos. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 34(3), 704–710.
 530 <http://doi.org/10.1590/S0100-29452012000300008>

531 Lou, H., Hu, Y., Zhang, L., Sun, P., & Lu, H. (2012). Nondestructive evaluation of the
 532 changes of total flavonoid, total phenols, ABTS and DPPH radical scavenging
 533 activities, and sugars during mulberry (*Morus alba* L.) fruits development by
 534 chlorophyll fluorescence and RGB intensity values. *LWT - Food Science and*
 535 *Technology*, 47(1), 19–24. <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.01.008>

536 Martínez, R., Berbegal, L., Guillena, G., & Ramón, D. J. (2016). Bio-renewable
 537 enantioselective aldol reaction in natural deep eutectic solvents. *Green Chemistry*,
 538 18(6), 1724–1730. <http://doi.org/10.1039/C5GC02526E>

539 Motta, J. D., Melo Queiroz, A. J., Figueirêdo, R. M. F., & Sousa, K. D. S. M. (2015).
 540 Índice de cor e sua correlação com parâmetros físicos e físico-químicos de goiaba,
 541 manga e mamão. *Comunicata Scientiae*, 6(1), 74–82. <http://doi.org/1678-4499>

542 Nakamura, N., Sudhakar Rao, D. V., Shiiina, T., Nawa, Y. (2003). Effects of temperature
 543 and gas composition on respiratory behavior of tree-ripe 'Irwin' mango. *Acta*
 544 *Horticulturae*, 600, 425-429. <http://doi.org/10.17660/ActaHortic.2003.600.63>

545 Narsaiah, K., Wilson, R. A., Gokul, K., Mandge, H. M., Jha, S. N., Bhadwal, S., ... Vij,
 546 S. (2015). Effect of bacteriocin-incorporated alginate coating on shelf-life of
 547 minimally processed papaya (*Carica papaya* L.). *Postharvest Biology and*
 548 *Technology*, 100, 212–218. <http://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.10.003>

549 Nunes, L. L. Da, Pereira, M. G., Ribeiro Barros, F., De Brito Barros, G., & Ferregueti,
 550 G. A. (2015). Novos híbridos de mamoeiro avaliados nas condições de cultivo
 551 tradicional e no semiárido brasileiro. *Revista Brasileira de Fruticultura*, 37(1), 159–
 552 171. <http://doi.org/10.1590/0100-2945-069/14>

553 Oliveira, M. G., Mazorra, L. M., Souza, A. F., Silva, G. M. C., Correa, S. F., Santos, W.
 554 C., ... Oliveira, J. G. (2015). Involvement of AOX and UCP pathways in the post-

555 harvest ripening of papaya fruits. *Journal of Plant Physiology*, 189, 42–50.
 556 <http://doi.org/10.1016/j.jplph.2015.10.001>

557 Öz, A. T., Kafkas, E., & Bozdoğan, A. (2016). Combined effects of oxalic acid treatment
 558 and modified atmosphere packaging on postharvest quality of loquats during
 559 storage. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*, 40(3), 433–440.
 560 <http://doi.org/10.3906/tar-1509-12>

561 Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R. L., & Duarte, A. R. C. (2014).
 562 ChemInform Abstract: Natural Deep Eutectic Solvents - Solvents for the 21st
 563 Century. *ACS-Sustainable Chemistry & Engineering*, 45(24), no-no.
 564 <http://doi.org/10.1002/chin.201424290>

565 Paniagua, A. C., East, A. R., Hindmarsh, J. P., & Heyes, J. A. (2013). Moisture loss is the
 566 major cause of firmness change during postharvest storage of blueberry. *Postharvest*
 567 *Biology and Technology*, 79, 13–19.
 568 <http://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2012.12.016>

569 Paul, V., & Pandey, R. (2014). Role of internal atmosphere on fruit ripening and
 570 storability - A review. *Journal of Food Science and Technology*, 51(7), 1223–1250.
 571 <http://doi.org/10.1007/s13197-011-0583-x>

572 Praseptiangga, D., Utami, R., Khasanah, L, U., Evirananda, I, P., & Kawiji. (2017). Effect
 573 of cassava starch-based edible coating incorporated with lemongrass essential oil on
 574 the quality of papaya MJ9. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*,
 575 176, 1–6. <http://doi.org/10.1088/1757-899X/176/1/012054>

576 Queiroz, M. I.; Treptow, R. O. *Análise Sensorial para Avaliação da Qualidade dos*
 577 *Alimentos*. Rio Grande do Sul: Da Furg, 2006.

578 Smith E. L., Abbott, A. P., & Ryder, K. S. (2014). Deep eutectic solvents (DESs) and
579 their applications. *Chemical Reviews*, 114, 11060–11082.

580 Tatagiba, J. S., Liberato, J. R., Zambolim, L., Ventura, J. A., & Costa, H. (2002). Control
581 and favourable weather for anthracnose of papaya. *Fitopatologia Brasileira*, 27(2),
582 186–192. <http://doi.org/10.1590/s0100-41582002000200011>

583 Razzaq, K., Khan, A. S., Malik, A. U., Shahid, M., & Ullah, S. (2015). Effect of oxalic
584 acid application on Samar Bahisht Chaunsa mango during ripening and postharvest.
585 *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 152–160.
586 <http://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.069>

587 Singh, S. P., & Sudhakar Rao, D. V. (2011). Papaya (*Carica papaya* L.). *Postharvest
588 Biology and Technology of Tropical and Subtropical Fruits*. In E. Yahia (Vol. 4).
589 Woodhead Publishing Limited, 86-126. <http://doi.org/10.1533/9780857092618.86>

590 Versino, F., Lopez, O. V., Garcia, M. A., & Zaritzky, N. E. (2016). Starch-based films
591 and food coatings: An overview. *Starch/Staerke*, 68(11–12), 1026–1037.
592 <http://doi.org/10.1002/star.201600095>

593 Waghmare, R. B., & Annapure, U. S. (2013). Combined effect of chemical treatment
594 and/or modified atmosphere packaging (MAP) on quality of fresh-cut papaya.
595 *Postharvest Biology and Technology*, 85, 147–153.
596 <http://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.05.010>

597 Yang, X., Song, J., Fillmore, S., Pang, X., & Zhang, Z. (2011). Effect of high temperature
598 on color, chlorophyll fluorescence and volatile biosynthesis in green-ripe banana
599 fruit. *Postharvest Biology and Technology*, 62(3), 246–257.
600 <http://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2011.06.011>

- Yao, B. N., Tano, K., Konan, H. K., Bédié, G. K., Oulé, M. K., Koffi-Nevry, R., & Arul, J. (2012). The role of hydrolases in the loss of firmness and of the changes in sugar content during the post-harvest maturation of *Carica papaya* L. var solo 8. *Journal of Food Science and Technology*, 51(11), 3309–3316. <http://doi.org/10.1007/s13197-012-0858-x>
- Zdanowicz, M., & Johansson, C. (2016). Mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with two- or three component deep eutectic solvents. *Carbohydrate Polymers*, 151, 103–112. <http://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.061>
- Zerpa-Catanho, D., Esquivel, P., Mora-Newcomer, E., Sáenz, M. V., Herrera, R., & Jiménez, V. M. (2017). Transcription analysis of softening-related genes during postharvest of papaya fruit (*Carica papaya* L. “Pococi” hybrid). *Postharvest Biology and Technology*, 125, 42–51. <http://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2016.11.002>
- Zdanowicz, M., & Johansson, C. (2017). Impact of additives on mechanical and barrier properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents. *Starch/Staerke*, 69(11–12), 1–10. <http://doi.org/10.1002/star.201700030>

Legendas de figuras

Fig. 1. Taxa respiratória- CO_2 (A) e perda de massa (B) de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm 3^\circ\text{C}$ e $85\pm 5\%$ UR).

Fig. 2. Aspecto visual de mamões ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm 3^\circ\text{C}$ e $85\pm 5\%$ UR).

Fig. 3. Diferença de cor - ΔE (A) , índice de cor - IC (B), clorofila total (C) e fluorescência de clorofila (F_v/F_m) (D) da casca de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm 3^\circ\text{C}$ e $85\pm 5\%$ UR).

Fig. 4. Firmeza (A), sólidos solúveis – SS (B), acidez titulável- TA (C) e relação SS/TA (D) de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético

profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente (24±3°C e 85±5% UR).

Fig. 5. Brilho (A), aspecto desidratado (B), comercialização (C), sabor característico (D), sabor estranho (E) e preferência (F) de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (---▲--- SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (—■— SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (—✱— SGly) e frutos sem recobrimento (—○— C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente (24±3°C e 85±5% UR).

Para brilho, aspecto desidratado, sabor característico e sabor estranho utilizou-se escala de intensidade de 10 cm, onde 0=ausente e 10 =forte; para comercialização utilizou-se escala de aceitação de 10 cm onde 0=rejeito e 10 é aceito e 6 é o limite de aceitação; para preferência utilizou-se ordenação, onde 1= menos preferido e 4= mais preferido.

Figuras

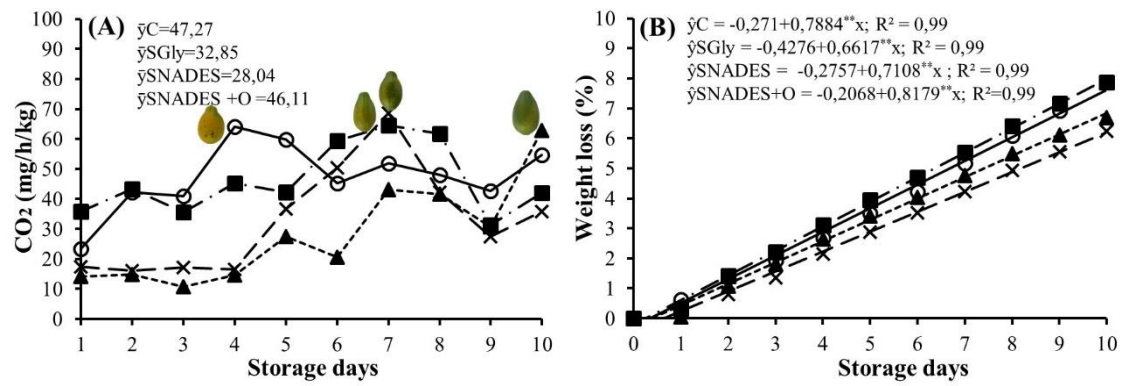


Fig. 1.

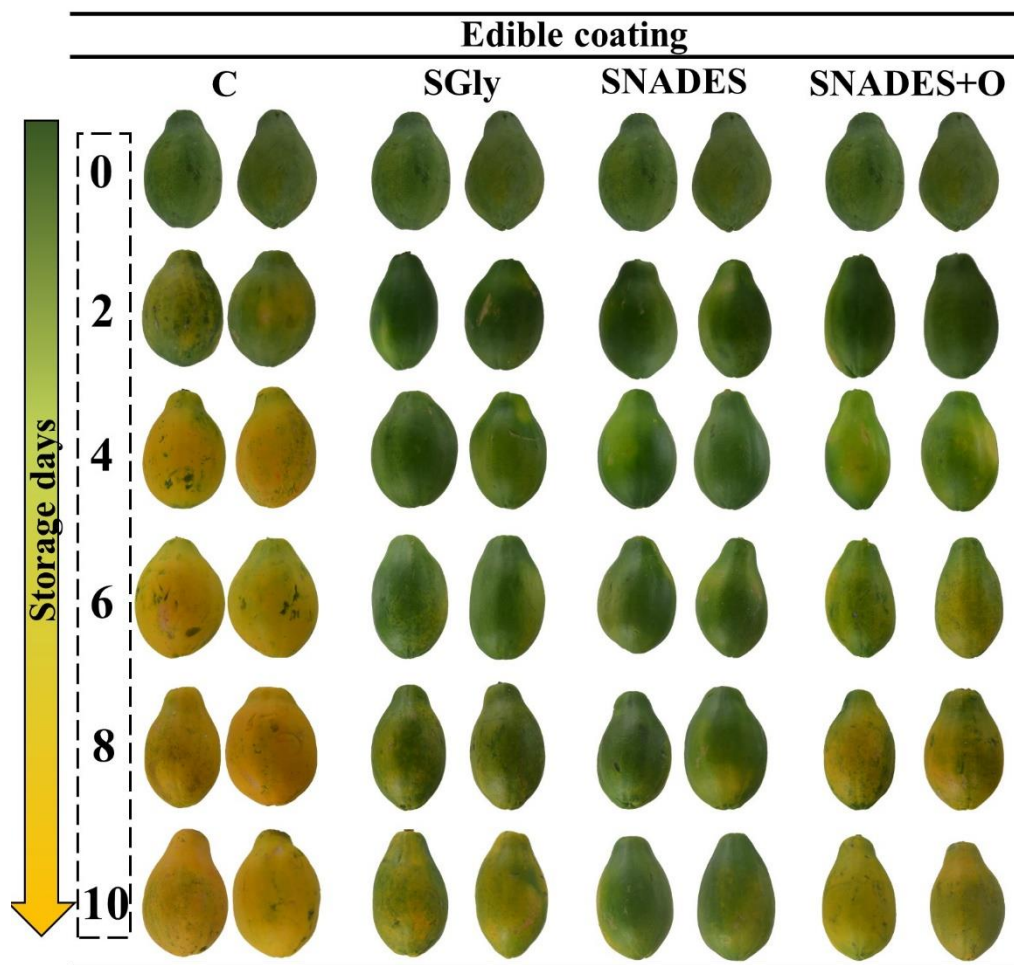


Fig. 2.

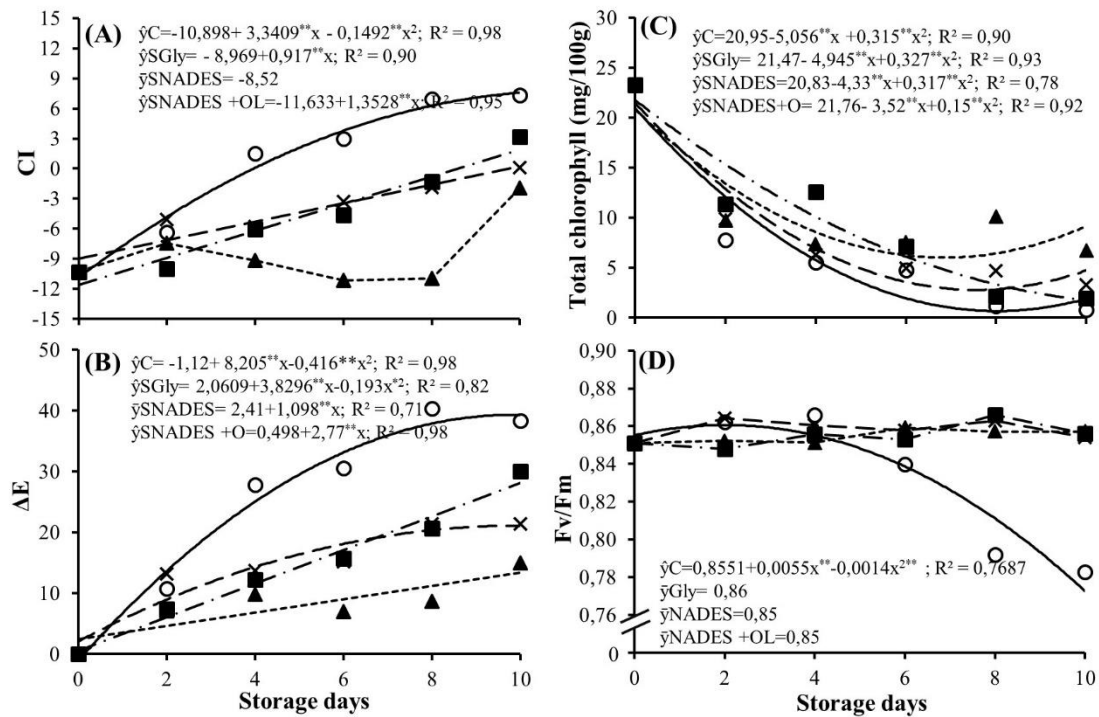


Fig. 3.

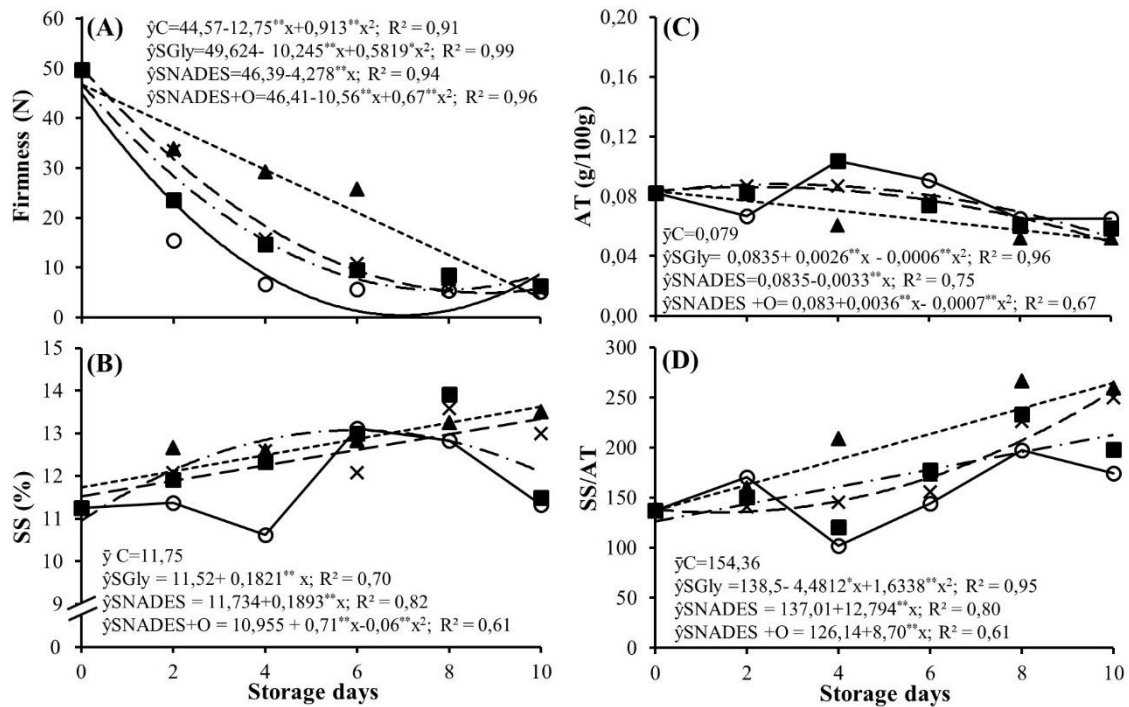


Fig. 4.

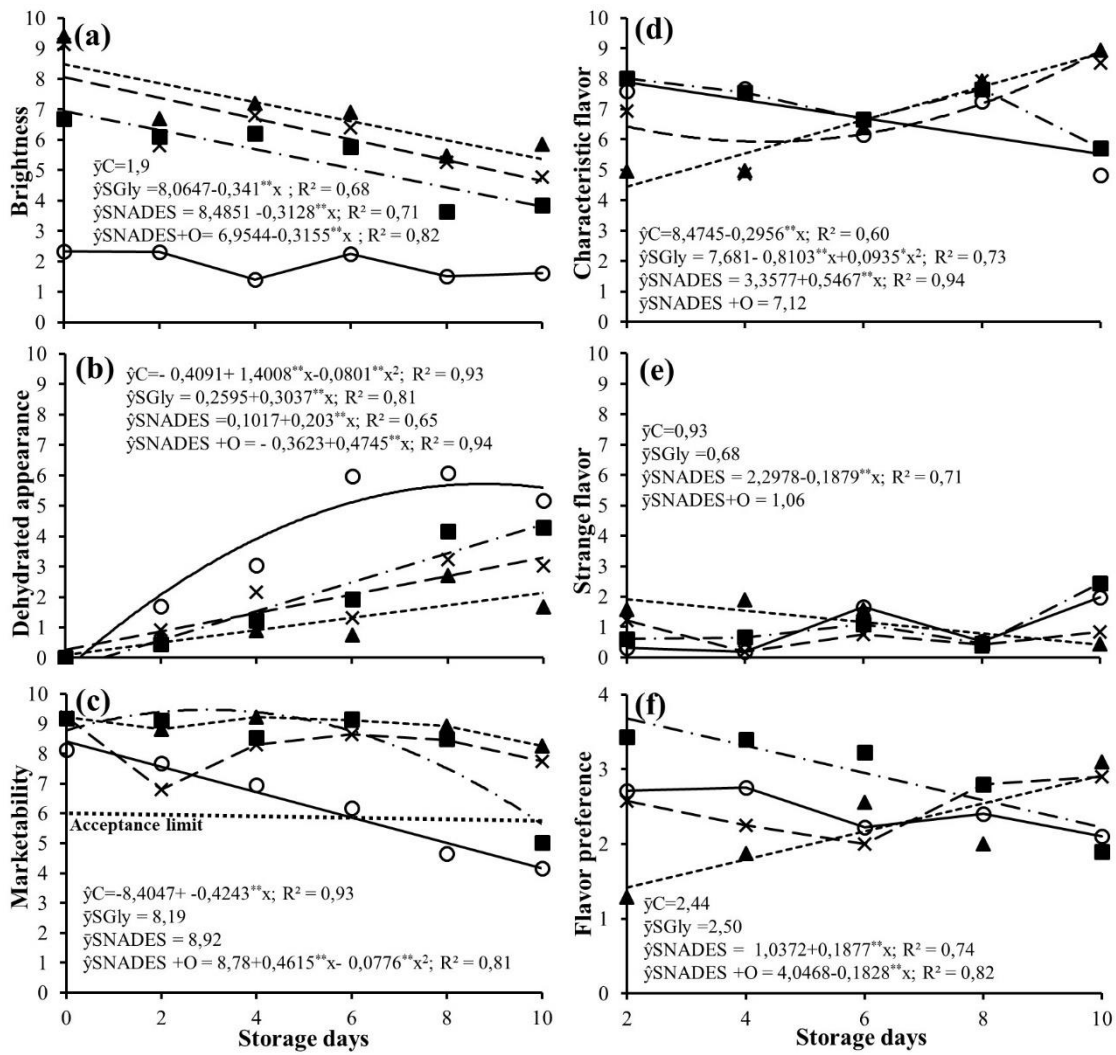


Fig. 5

ARTIGO II

Metabolismo Antioxidante de Mamão ‘Sunrise Solo’ Sob Recobrimentos Biodegradáveis de Fécula de Mandioca Associada Com Solvente Natural Eutetico Profundo e Óleo Essencial de Laranja Doce

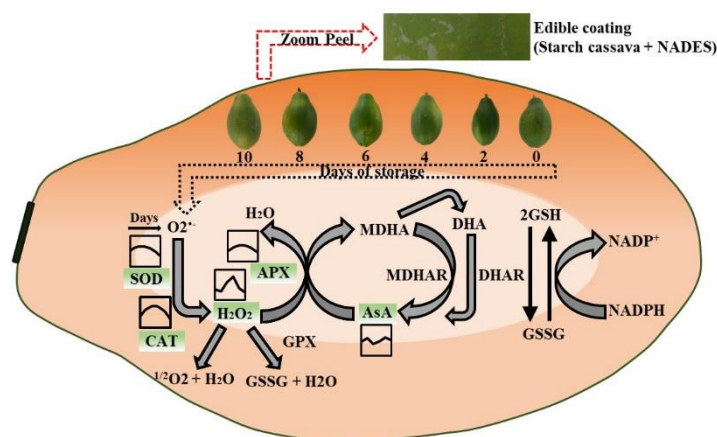
Será submetido a Postharvest Biology and Technology

ISSN: 0925-5214

Qualis: A1

Fator de impacto: 3.248

Metabolismo Antioxidante de Mamão ‘Sunrise Solo’ Sob Recobrimentos Biodegradáveis de Fécula de Mandioca Associada com Solvente Natural Eutético Profundo e Óleo Essencial de Laranja Doce



Graphical abstract: Mudanças no metabolismo antioxidante de frutos do mamoeiro ‘Sunrise Solo’ sob recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca combinada com solvente natural eutético profundo de cloreto de colina e ácido oxálico (NADES), durante 10 dias de armazenamento ($24 \pm 3^\circ C$, $85 \pm 5\%$ UR).

Highlights

NADES podem ser usados como agente plastificante e funcional em recobrimentos biodegradáveis

Recobrimentos contendo NADES melhoram a eficiência na captura de H_2O_2 em mamão

O uso de NADES como plastificante proporcionou mamões com maior teor de fenólicos e atividade antioxidante

Recobrimentos contendo NADES e óleo essencial de laranja doce proporcionaram maiores acúmulos de carotenóides

Resumo

O mamão apresenta elevados teores de antioxidantes, no entanto, é um fruto altamente perecível e com grandes mudanças bioquímicas no amadurecimento. Por sua vez, o equilíbrio na dinâmica do metabolismo antioxidante pode garantir o potencial funcional dos frutos por um longo período. Recobrimentos biodegradáveis de fécula de mandioca utilizando o glicerol como agente plastificante tem sido testados no prolongamento da vida útil de frutos. No entanto, verifica-se que solventes naturais eutéticos profundos (NADES) apresentam potencial de plastificante e são produzidos de compostos naturais com grande potencial na pós-colheita, como o ácido oxálico. Neste contexto, esse trabalho tem como objetivo avaliar pela primeira vez o efeito da aplicação da associação de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico em recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de mandioca nos compostos bioativos e metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento ao ambiente. Os frutos foram colhidos e transportados para o LBTPC/CCA/UFPB, onde foram lavados, sanificados, submetidos aos recobrimentos SNADES, fécula de mandioca associada com NADES mais óleo essencial de laranja doce (NADES+O), fécula de mandioca associada com glicerol (SGly) e sem recobrimentos, e armazenados por 10 dias em condição ambiente. As avaliações foram feitas a cada dois dias em DIC. Os dados foram submetidos a ANOVA, realizando análise de regressão polinomial e correlação. Os mamões revestidos com SNADES tiveram menores níveis de H_2O_2 e maior teor de fenólicos extraíveis totais (TEP) e atividade antioxidante (DPPH $^{\bullet}$) no fim do armazenamento. O recobrimento SNADES+O favoreceu maiores acúmulos de carotenoide totais (T. car.), entretanto, propiciou menor TEP e atividade antioxidante (DPPH $^{\bullet}$) no fim do armazenamento. O NADES estudado apresenta potencial para ser usado como agente plastificante e funcional em recobrimentos biodegradáveis de fécula

46 de mandioca, atuando na melhoria da eficiência do sistema antioxidante enzimático e no
47 incremento de compostos bioativos e atividade antioxidante de mamão.

48 **Palavras-Chave:** *Carica papaya*, *Citrus Aurantium dulces*, glicerol, metabolismo
49 antioxidante, NADES, recobrimentos biodegradáveis

1. Introdução

O mamão (*Carica papaya L*) é um fruto amplamente cultivado em todo mundo, especialmente em regiões tropicais, apresentando importantes propriedades antioxidantes e elevada demanda nos mercados internacionais (Ali et al., 2014; Singh and Sudhakar Rao, 2011). No Brasil o mamão é a quinta fruta mais produzida com um total de aproximadamente 1,46 milhão de toneladas (Carvalho et al., 2017). Dentre as cultivares de mamão produzidas no Brasil as do grupo solo, como a ‘Sunrise Solo’, representam 80% da área de plantio, isso devido a elevada aceitação pelos consumidores internacionais (Luz Nunes et al., 2015).

Todavia, o mamão é um fruto climaterico, sendo altamente perecível e apresentando depreciação da qualidade durante o manuseio, armazenamento, transporte, distribuição e varejo (Shadmani et al., 2015). Neste sentido, diversas tecnologias pós-colheita têm sido desenvolvidas para preservar a qualidade de produtos frescos, incluindo luz ultravioleta, recobrimentos biodegradáveis, tratamentos hidrotérmicos entre outros (Gonzalez-Aguilar et al., 2010; Rivera-Pastrana et al., 2014; Shadmani et al., 2015; Supapvanich and Promyou, 2017). Dentre essas os recobrimentos biodegradáveis tem ganhado grande destaque, devido ao caráter sustentável, disponibilidade dos componentes e por não causarem danos a saúde de humanos e nem ao meio ambiente (Falguera et al., 2011).

A fécula de mandioca tem se destacado amplamente entre os polissacarídeos usados na formulação de recobrimentos biodegradáveis, devido sua elevada abundância no Brasil e ao baixo custo de produção e extração (Oriani et al., 2014). Entretanto, devido a estrutura de matriz a formulação de recobrimentos a base de polissacarídeos necessita da adição de agentes plastificantes, substâncias de baixo peso molecular e que tem por finalidade aumentar a plasticidade dos polímeros (Han, 2014). Neste contexto, o glicerol, um subproduto da indústria do biodiesel, têm sido o agente plastificante mais usado na

75 formulação de filmes e recobrimentos biodegradáveis (Bocqué et al., 2016). Entretanto,
76 mais recentemente, como novas proposições da química verde, os solventes naturais
77 eutéticos profundos (NADES) podem se constituir em alternativa como potentes
78 plastificantes na formulação de recobrimentos biodegradáveis, uma vez que são
79 produzidos de componentes naturais sustentáveis de baixa ou nenhuma toxicidade
80 (Zdanowicz and Johansson, 2016; Zdanowicz and Johansson, 2017).

81 Os NADES são misturas de dois ou mais componentes naturais em que a
82 temperatura de fusão da mistura (líquida) é muito inferior à temperatura de fusão dos
83 componentes individuais (sólidos) (Abbott et al., 2004; Mouden et al., 2017). Além disso,
84 esses podem ser formulados a partir de diferentes compostos desde que um deles seja um
85 bom doador de hidrogênio e o outro um bom receptor (Paiva et al., 2014). Nesse sentido,
86 o cloreto de colina tem sido um dos composto mais utilizados como cátion na formação
87 dos NADES (Smith et al., 2014; Zdanowicz and Johansson, 2016; Zdanowicz and
88 Johansson, 2017), bem como, os ácidos orgânicos tem apresentado destaque como ânion
89 (Smith et al., 2014).

90 O ácido oxálico têm sido usado amplamente na conservação pós-colheita como
91 amenizador de estresses oxidativos (Razavi and Hajilou, 2016; Razzaq et al., 2015),
92 estimulado o metabolismo secundário e a síntese de fenólicos (Li et al., 2014; Razavi and
93 Hajilou, 2016; Razzaq et al., 2015), induzido a resistência contra fungos (Ruíz-Jiménez
94 et al., 2014; Deng et al., 2015) e aliviando danos fisiológicos (Huang et al., 2013; Ruíz-
95 Jiménez et al., 2014; Li et al., 2016). Além disso, têm sido eficientemente combinado
96 com colina para a formação de NADES (Smith et al., 2014). Neste contexto, o uso de
97 NADES como plastificante de recobrimentos biodegradáveis podem incorporar
98 eficientemente moléculas de grande potencial na conservação de frutos e hortaliças, como
99 o ácido oxálico, no entanto ainda não foram realizados estudos explorando o potencial do

NADES como agente plastificante e funcional de recobrimentos biodegradáveis na manutenção da qualidade de frutos.

Adicionalmente, os recobrimentos biodegradáveis ainda podem ser incorporados de componentes aditivos que possuem propriedades antiescurecimento, antifúngica, antioxidantes entre outras (Villa-Rodriguez et al., 2015). Os óleos essenciais vegetais podem fornecer aos filmes e recobrimentos propriedades antioxidantes e antimicrobianas, dependendo da sua composição e das interações com a matriz polimérica (Atarés and Chiralt, 2016). Neste contexto, o óleo essencial de laranja doce tem apresentado elevado potencial antimicrobiano (Torres-Alvarez et al., 2016) e capacidade antioxidante via inibição da peroxidação lipídica induzida por Fe_2^+ (Ademosun et al., 2015).

O mamão é um fruto que apresenta elevado consumo pela qualidade e pela presença de fitoquímicos antioxidantes benéficos para a saúde humana (Ali et al., 2014). Esses compostos fazem parte do metabolismo antioxidante dos frutos que é composto por dois sistemas o enzimático (Fig.1) e o não enzimático (ácido ascórbico, carotenóides e fenólicos), que são responsáveis pela conversão de espécies reativas de oxigênio (ROS) em produtos menos tóxicos (Karuppanapandian et al., 2011). Todavia, a compressão do equilíbrio da dinâmica no metabolismo pode gerar bases para o desenvolvimento de procedimentos voltados para seu potencial funcional (Corpas et al., 2018).

Neste sentido, o uso de recobrimentos biodegradáveis mais eficientes em manter esta dinâmica podem ser promissores para proteger a estabilidade dos agentes antioxidantes, garantindo o potencial antioxidante de frutas e hortaliças por um longo período (Villa-Rodriguez et al., 2015). Diante do apresentado, esse trabalho tem como objetivo avaliar pela primeira vez o efeito da aplicação da associação de NADES de cloreto de colina e ácido oxálico em recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de

mandioca nos compostos bioativos e metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento em condição ambiente.

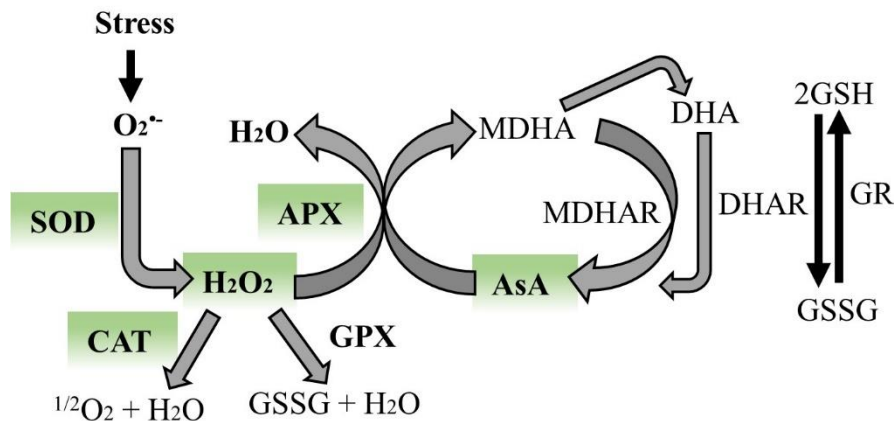


Figura 1. Produção de espécies reativas de oxigênio (ROS) e as principais reações do sistema antioxidante enzimático (Adaptado de Gill and Tuteja, 2010).

O₂^{•-}: radical superóxido; SOD: superóxido dismutase; H₂O₂: peróxido de hidrogênio; CAT: catalase; GPX: glutathione peroxidase; GSSG: glutathione reduzida; APX: ascorbato peroxidase; AsA: ácido ascórbico; MDHA: monodehidroascorbato ;MDHAR: monodehidroascorbato redutase; DHA: dehidroascorbato; DHAR: dehidroascorbato redutase; GSH: glutathione na forma reduzida; GR: Glutathione redutase

2. Material e Métodos

2.1. Material Vegetal

Mamões da cultivar ‘Sunrise Solo’ foram colhidos até as 9:00 h da manhã, no estágio de maturidade comercial (fruto verde com traço amarelo de até 5%), em plantios comerciais no município de Sapé-PB, Brasil, sendo acondicionados em caixas plásticas e transportados para o Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita (LBTPC) do CCA/UFPB, Areia-PB.

A fécula de mandioca (*Manihot esculenta* Crantz) foi extraída no Laboratório conforme (Lima et al., 2012). O óleo essencial de laranja doce (*Citrus Aurantium dulces*) foi obtido do fabricante Ferquima Ind. e Com. Ltd. (Vargem Grande Paulista-SP, Brasil).

2.2. Químicos

Ácido oxálico, cloreto de colina e Tween 40 foram obtidos de Sigma Aldrich (São Paulo/SP, Brazil). Bicarbonato de sódio e glicerol foram adquiridos de Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Diadema/SP, Brazil). Ácido tricloroaxético de Sigma Aldrich (São Paulo/SP, Brazil). Peróxido de hidrogênio, fosfato de potássio monobásico, fosfato de potássio bibásico, iodeto de potássio e ethylenediamine tetraacetic acid (EDTA) foram obtidos de Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Diadema/SP, Brazil). Polivinilpirrolidona (PVP), ácido ascórbico e metionina de Labsynth (Diadema/SP, Brazil). Bovine serum albumin (BSA), nitroblue tetrazolium (NBT), riboflavina, 2,6-diclorofenolindofenol 0,002% (DFI) foram comprados de Sigma Aldrich (São Paulo/SP, Brazil). Os solventes orgânicos P.A. hexano, etano, ácido clorídrico, metanol, e acetona foram obtidos de Labsynth (Diadema/SP, Brazil). Folin-Ciocalteu e bicarbonato de sódio de Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Diadema/SP, Brazil). Ácido galico, 2,2'-Azino-bis(3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS), trolox e 2,2-Diphenyl-1-(2,4,6-trinitrophenyl)hydrazyl (DPPH) foram comprados de Sigma Aldrich (São Paulo/SP, Brazil).

2.3. Formulação do solvente natural eutético profundo (NADES)

O solvente natural eutético profundo (NADES) foi obtido da combinação de ácido oxálico com cloreto de colina. Os componentes foram colocados em balão de vidro selado, adicionados de água ultrapurificada, aquecidos e agitados até a formação de uma mistura eutética líquida e translúcida conforme Abbott, Boothby, Capper, Davies, & Rasheed, 2004. Em seguida, a mistura eutética foi rotaevaporada e os H^+ livres no NADES foram neutralizados com bicarbonato de sódio, sendo o excesso e o sal formado removido por sucessivas centrifugações.

2.4. *Preparação dos recobrimentos biodegradáveis*

As soluções filmogênicas foram preparadas a partir de suspensões aquosas de fécula de mandioca a 2,25% (w/v), sob aquecimento controlado até atingir a temperatura de 70°C. O NADES á 1% (w/v) e o glicerol a 1% (w/v), foram adicionados na fase de resfriamento da solução filmogênica. O óleo essencial de laranja doce foi inicialmente adicionado a pequenas porções de NADES, Tween 40 e matriz filmogênica, e submetidos a força de cisalhamento com auxílio de ultra turrax. Sequencialmente, foram submetidos a ultrassom por 5 minutos e foram aplicado nas soluções filmogênicas, sob constante agitação, de modo a se obter a concentração final de 0,1%. Todas as concentrações usadas na formulação dos filmes foram determinadas com base em testes prévios.

2.5. *Aplicação dos recobrimentos*

No LBTPC, os frutos foram lavados em água corrente e sanificados com solução de hipoclorito de sódio a 50 mg L⁻¹, por 2 minutos. Após secagem em condição ambiente, os seguintes recobrimentos foram aplicados nos frutos: controle (C), sem recobrimento; fécula de mandioca 2,25%+Glicerol 1% (SGly); fécula de mandioca 2,25%+NADES1% (SNADES) e fécula de mandioca 2,25%+NADES1%+óleo de laranja doce 0,1% (SNADES+O). Os frutos foram imersos nos respectivos recobrimentos por 1 minuto e secos em temperatura ambiente, sob telas de aço inox.

2.6. *Delineamento experimental*

Após secagem, os frutos foram acondicionados em bandejas de poliestireno expandido e armazenados em condição ambiente (24±3°C e 85±5% UR) durante 10 dias, sendo avaliado a cada 2 dias. O delineamento foi o inteiramente casualizado em esquema fatorial 6x4, sendo seis períodos de avaliação e 4 recobrimentos, com 3 repetições, compostas por 2 frutos cada.

2.7. *Peróxido de hidrogênio H₂O₂*

Os níveis de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) foram determinados conforme Nukuntornprakit et al. (2015). Cinco gramas de polpa congelada foram homogeneizadas em almofariz previamente resfriado, com 5 mL de ácido tricloroacético 0,1%. O homogenizado foi centrifugado a 7690g por 20 min a 4°C. Um mL do extrato foi adicionado em 3 mL de tampão de fosfato de potássio 5mM (pH 7,0) e 1 mL de iodeto de potássio. A absorbância do ensaio foi mensurada a 390nm using a spectrophotometer GenesysTM (10S UV-188 VIS). O conteúdo de H₂O₂ foi determinado por uma curva padrão preparada com uma solução estoque de 10mM e os resultados foram expresso em µmol de H₂O₂ por grama de polpa fresca (FW).

2.8. *Extração e atividade das enzimas antioxidantes*

Todos os ensaios enzimáticos foram determinados pelo mesmo extrato. Três gramas de polpa foram homogeneizadas com 5 mL de tampão fosfato de potássio 100 mM (pH 7,0), contendo contendo 0,1 mM de EDTA e 1% de PVP. Na sequência, a solução foi centrifugada a 7690g por 20 minutos a 4 °C e o sobrenadante foi usado nas análises enzimáticas. A concentração de proteína dos extratos enzimáticos foi determinada conforme (Bradford, 1976), com leituras a 595 nm e curva padrão de bovine serum albumin-BSA (2,5 á 60 µg mL⁻¹).

A atividade da superóxido dismutase (SOD, EC 1.15.1.1) foi determinada pela capacidade de inibição da redução fotoquímica do nitroblue tetrazolium (NBT) conforme Lv et al. (2011). A mistura de reação (1,5 mL) continha 50 mM de tampão fosfato de potássio (pH 7,8), 13 mM de metionina, 100 mM de EDTA, 2 µM de riboflavina, 75 µM de NBT e 50 µL do extrato enzimático. A riboflavina foi adicionada por ultimo, e a reação foi iniciada ligando duas luzes de 30W, permanecendo assim por 5 minutos. A atividade da enzima foi mensurada a 560 nm e uma unidade de SOD foi definida como a quantidade

necessária de enzima que inibe a fotorredução de NBT em 50% (U mg^{-1} protein), sob essas condições experimentais.

Atividade da catalase (CAT, EC 1.11.1.6) foi mensurada pelo monitoramento da oxidação do H_2O_2 , através da diminuição da absorbância a 240 nm de acordo com Nukuntornprakit et al. (2015). A mistura de reação (1,5 mL) continha 67 mM de tampão fosfato de potássio (pH 7,0), 12 mM de H_2O_2 e 100 μL do extrato enzimático. A atividade da enzima foi mensurada considerando o coeficiente de extinção de $39.4 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e uma unidade de atividade da CAT foi definida como a quantidade de enzima que oxida 1 μmol de peróxido de hidrogênio por minuto por mg proteína (U mg^{-1} protein), sob essas condições experimentais.

A atividade da ascorbato peroxidase (APX, EC 1.11.1.11) foi determinada conforme Yang et al. (2009). A mistura de ensaio (1,5 mL) continha 50 mM de tampão de fosfato de potássio (pH 7,0), 1 mM de peróxido de hidrogênio, 0,3 mM de ácido ascórbico e 100 μL de extrato enzimático. O decrescimento de absorbância a 290 nm foi acompanhado durante 3 minutos e a atividade enzimática foi calculada com o coeficiente de extinção de $2,8 \text{ mM}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Uma unidade de atividade da APX foi definida como a quantidade de enzima que oxida 1 μmol de ácido ascórbico por minuto por mg proteína (U mg^{-1} protein), sob essas condições experimentais.

2.9. Ácido ascórbico, carotenóides, flavonoides amarelos e polifenóis extraíveis totais

Os níveis de ácido ascórbico foram determinados usando AOAC (2005), 2 gramas de polpa foram homogeneizados com 50 mL de ácido oxálico 0,5 % e foram titulados com solução de DFI (2,6-diclorofenolindofenol 0,002%) até que uma cor rosa se mantivesse por 15s. Os resultados foram expressos em $\text{mg } 100\text{g}^{-1}$ de polpa fresca (FW). Os teores de carotenóides totais foram determinados de acordo com Higby, (1962) e modificado usando a solução de extração Hexano PA. As leituras foram realizadas em

espectrofotômetro Genesys 10S UV-VIS a 450 nm e os resultados foram expressos em mg 100g⁻¹ de polpa fresca (FW).

As concentrações de flavonoides amarelos foram mensuradas conforme Francis, (1982) utilizando solução de extração de etanol PA:HCl 1,5 M (85:15 v:v). Após centrifugação a 7690g durante 15 min, os extratos foram filtrados através de papel Whatman N.1 e lidos em espectrofotômetro a 374 nm. Os resultados foram expressos em mg 100 g⁻¹ FW.

Os teores de compostos fenólicos extraíveis totais (TEP) foi determinado utilizando o reagente Folin-Ciocalteu como descrito por (Dantas et al., 2015). O extrato foi obtido usando metanol 50% e acetona 70%. Em seguida, uma alíquota do extrato fenólico foi adicionada para 1 mL do reagente Folin-Ciocalteu, 2 mL de carbonato de sódio a 20% e 2 mL de água destilada. As leituras foram realizadas a 700 nm após 30 min de incubação sob condição ambiente e ausência de luz. Os resultados foram calculados com base em uma curva padrão de ácido gálico 98% (0-50 µg) e expressos como equivalentes de ácido gálico (GAE) mg 100 g⁻¹ de FW.

2.10. Atividade antioxidante total por ABTS^{•+} e DPPH[•]

A atividade antioxidante total dos extratos fenólicos utilizando o radical ABTS^{•+} foi obtida utilizando três diferentes diluições, em triplicata, onde foram adicionados 3 mL do radical ABTS^{•+} previamente ajustado com etanol P.A. para uma absorbância de 700 ±0,05. As amostras foram lidas a 734 nm em espectrofotômetro Genesys 10S UV-VIS, após 6 minutos da adição do radical. Foi utilizada uma curva padrão Trolox e os resultados foram expressos como TEAC (Trolox Equivalent Antioxidant Capacity) em µM de Trolox g⁻¹ de polpa fresca (Dantas et al., 2015).

A atividade antioxidante total usando o radical DPPH[•] foi determinada de acordo com Dantas et al. (2015). Uma alíquota de 100 µL foi retirada de três diluições (600, 800

e 1000 µL/mL) em triplicata, ao qual foram adicionados 3,9 mL do radical (0,06mM). Como controle, foram utilizados 100 µL da solução de controle (álcool metílico 50% + 70% de acetona + água, razão 4: 4: 2) em vez de extrato fenólico. As leituras foram realizadas a 515 nm em espectrofotômetro, 30 minutos após a adição do radical DPPH[•], e considerando a estabilização da absorbância como base. A atividade antioxidante foi calculada como a concentração de extrato necessário para reduzir em 50% a concentração inicial do radical DPPH[•] (EC50), sendo os resultados expressos em g de polpa fresca g⁻¹ de DPPH[•].

2.11. Análise estatística

Os dados foram submetidos a análise de variância (ANOVA) pelo teste F ($p \leq 0,05$). Para o período de armazenamento (dias) e a interação entre período de armazenamento e recobrimentos, aplicou-se análise de regressão polinomial até segundo grau, os modelos foram considerados ajustados quando apresentavam coeficiente de determinação (R^2) igual ou superior a 60%. Para comparar os recobrimentos foi aplicado teste de Tukey ($p \leq 0,05$), essas análises foram realizadas usando o software SAS[®] 9.3 (2011). Um heat map foi construído utilizando o software JMP[®] 10.0.0. Foi realizada também análise de correlação de Pearson entre os parâmetros do metabolismo antioxidante dos frutos, utilizando o pacote corrplot do software R[®] (Wei and Viliam, 2017).

3. Resultados

3.1. Níveis de H₂O₂ e atividade das enzimas antioxidantes

Os mamões recobertos com fécula de mandioca combinada com solvente natural eutético profundo (SNADES) apresentaram aumento nos teores de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) até o sexto dia de armazenamento na condição ambiente, que em seguida, declinou em 28% até o dia 10, onde obtiveram valores inferiores a todos os

demais. Os frutos do controle (C), apresentaram comportamento similar aos frutos recobertos com SNADES, exceto por apresentarem aumento de 21% no conteúdo de H_2O_2 no último dia de armazenamento ao ambiente, o que pode estar relacionado com o aumento das taxas de reações degenerativas resultantes do processo de senescência desses frutos. Os frutos recobertos com fécula de mandioca 2,25% associada com glicerol (SGly) e com solvente natural eutético profundo mais óleo essencial de laranja (SNADES+O) apresentaram teores mais baixos de H_2O_2 com pouca variação durante o armazenamento ao ambiente (Fig. 2A).

A atividade da superóxido dismutase (SOD) apresentou elevado incremento no segundo dia de armazenamento independentemente do recobrimento aplicado. Mamões recobertos com SNADES mantiveram a alta atividade até o 4º dia, seguido de brusca redução até o 10º dia de armazenamento ao ambiente, com os menores valores. Frutos recobertos com SNADES+O mostraram redução na atividade da SOD a partir do dia 2 ao dia 8, quando novamente aumentou. Para os frutos recobertos com SGly, a atividade da SOD apresentou redução após o dia 2, seguido de aumento (dia 4) e estabilidade até o 10º dia de armazenamento ao ambiente. Os frutos sem recobrimento tiveram um outro grande aumento na atividade da SOD no dia 6, seguida de diminuição (dia 8), seguida de incremento dia (10) (Fig. 2B).

A atividade da catalase (CAT) em mamões recobertos com SGly e SNADES apresentou comportamento quadrático durante o armazenamento ao ambiente, com incremento no dia 2 e declínio a partir do dia 6. Por sua vez, os frutos recobertos com SNADES tiveram superior atividade da CAT durante quase todo armazenamento ao ambiente (dias 2 a 8). Os mamões recobertos com SNADES+O, obtiveram pequena variação na atividade da CAT apresentando um aumento no dia 2, decréscimo (dia 4) e estabilidade até o fim do armazenamento ao ambiente. O controle (C) teve um aumento

linear da atividade durante o armazenamento ao ambiente, apresentando em seu final um valor 39% superior aos frutos recobertos (Fig. 2C).

A atividade da ascorbato peroxidase (APX) em frutos recobertos com SNADES e SNADES+O apresentou comportamento quadrático durante o armazenamento ao ambiente, com incremento no início e declínio a partir do 6º dia. Mamões recobertos com SGly apresentaram aumento linear da atividade da APX até o dia 6, seguida de redução de 25% para o último dia de armazenamento ao ambiente. Adicionalmente, frutos que receberam recobrimentos apresentaram no 10º dia do armazenamento ao ambiente menores atividades da APX quando comparados ao controle. Por sua vez, frutos sem recobrimento tiveram aumento na atividade da APX no quarto dia de armazenamento, seguida de declínio até o dia 8 e aumento de 36% no 10º dia de armazenamento ao ambiente (Fig. 2D).

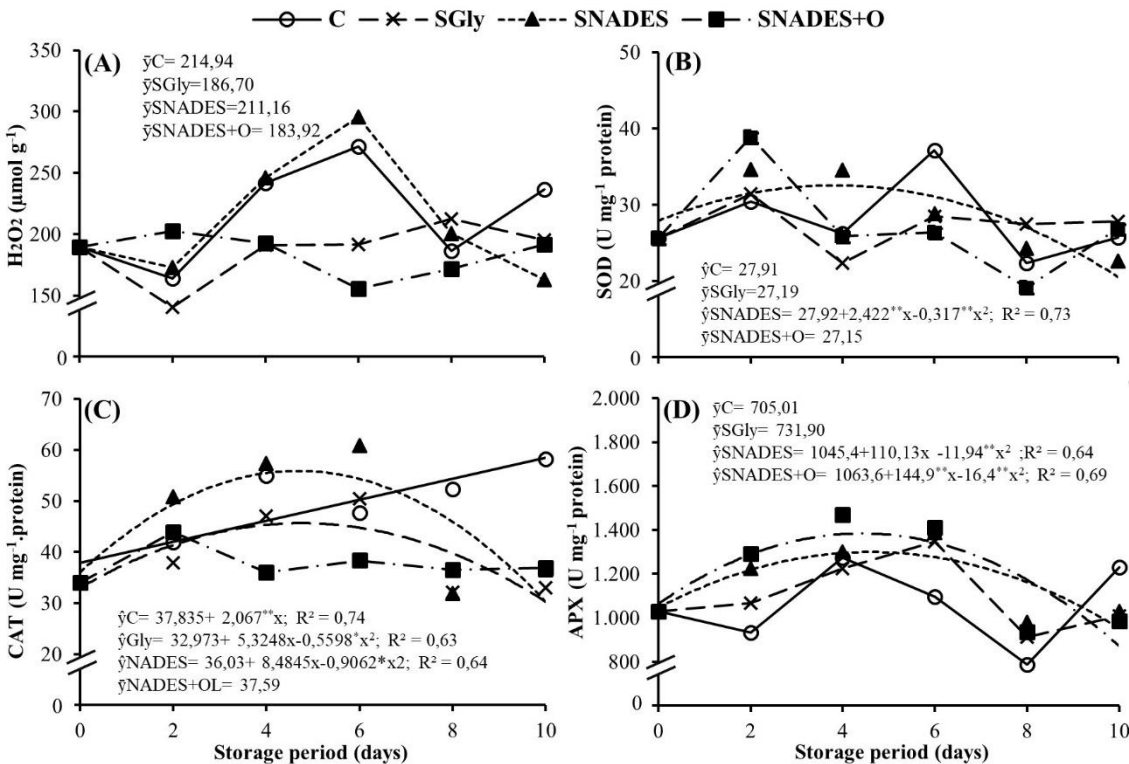


Figura 2. Teores de peróxido de hidrogênio – H₂O₂ (A) e atividade das enzimas

antioxidantes (B) superóxido dismutase – SOD, (C) catalase – CAT e (D) ascorbato peroxidase-APX, de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%\text{UR}$).

3.2. Teores ácido ascórbico, carotenoides, flavonoides amarelos, e fenólicos extraíveis totais

Os frutos sem recobrimento (controle, C) apresentaram aumento linear no conteúdo de ácido ascórbico (AsA), com teor no 10º dia de armazenamento ao ambiente em média 18% superior aos frutos com recobrimento. Frutos recobertos com fécula de mandioca associada com glicerol (SGly) e com solvente natural eutético profundo (SNADES) mantiveram os níveis de AsA durante armazenamento ao ambiente, com incrementos de 8,8% e 5,5%, respectivamente. O teor de AsA apresentaram comportamento quadrático em mamões recobertos com fécula de mandioca combinada com solvente natural eutético profundo mais óleo essencial de laranja (SNADES+O), com incremento no início no armazenamento ao ambiente e um leve decréscimo do dia 8 ao 10 (Fig. 3A).

Os teores de carotenoides totais (T car.) aumentaram durante o armazenamento ao ambiente independente dos recobrimentos aplicados, no entanto, frutos recobertos com SNADES+O apresentaram acréscimo linear e foram os que mais acumularam carotenoides, apresentando nos últimos dias de armazenamento ao ambiente maiores conteúdos quando comparados aos demais. Mamões recobertos com SGly e com SNADES tiveram comportamento quadrático no incremento de T car. e apresentaram os

segundos maiores valores no 10º dia de armazenamento ao ambiente. Frutos sem recobrimento também apresentaram comportamento quadrático para o acúmulo de T car durante o armazenamento ao ambiente, no entanto esses frutos apresentaram um menor incremento quando comparado aos demais (Fig. 3B).

O conteúdo de flavonoide amarelo (Y flav) aumentou de forma linear em mamões sem recobrimentos e recobertos com SNADES+O, apresentando maiores teores aos 10 dias de armazenamento ao ambiente quando comparado aos demais. Os Y flav de frutos recobertos com SGly mantiveram-se constantes durante o armazenamento ao ambiente com teor médio de $0,63 \text{ mg } 100^{-1}$. Frutos revestidos com SNADES também apresentaram pequena variação nos teores de Y flav ao longo do armazenamento ao ambiente, com um pequeno declínio no dia 4 seguido de acréscimo até 10º dia e com teor médio de $0,60 \text{ mg } 100^{-1}$ (Fig. 3C).

Os mamões recobertos com SNADES tiveram acréscimo quadrático nos teores de fenólicos extraíveis totais (TEP) e apresentaram os maiores teores no 10º dia de armazenamento ao ambiente com média de $50,29 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$. Frutos recobertos com SGly apresentaram aumento linear nos níveis de TEP. Os mamões sem recobrimento tiveram comportamento quadrático de TEP durante o armazenamento na condição ambiente, com elevado incremento até o dia 6 ($54,6 \text{ mg } 100\text{g}^{-1}$) e posterior decréscimo de 19% no 10º dia. Os TEP dos frutos recobertos com SNADES+O apresentaram aumento linear do dia 2 ao 8 e decréscimo no dia 10 (Fig. 3D).

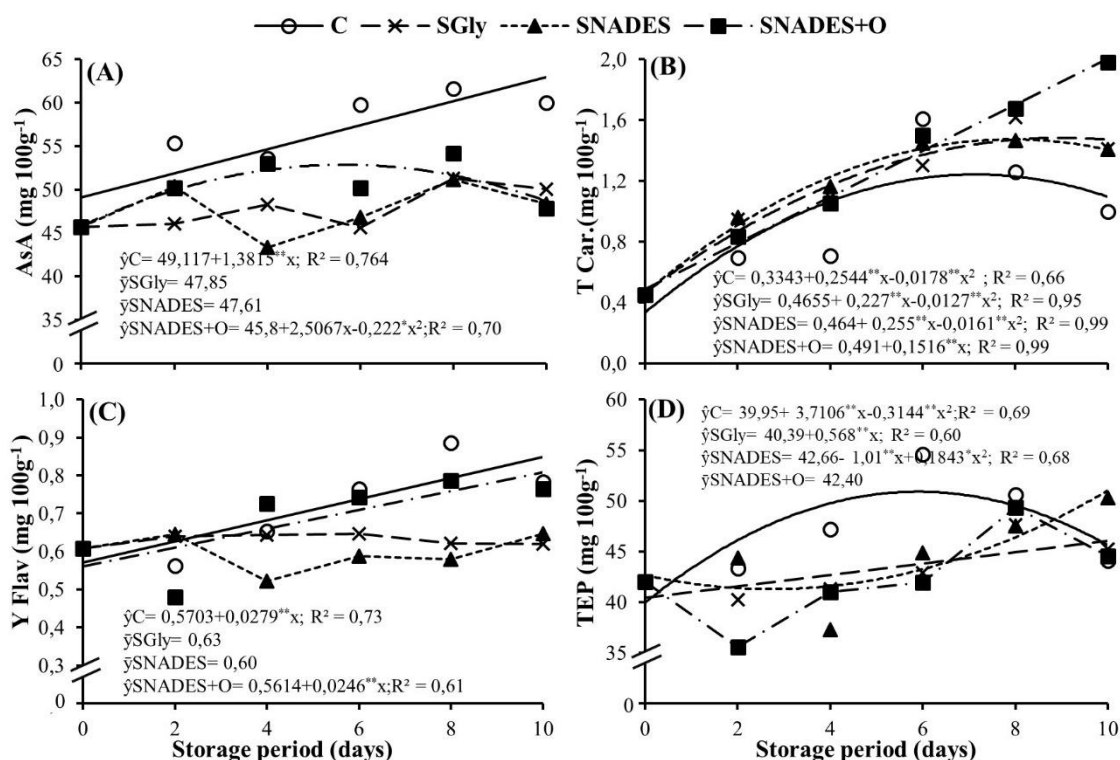


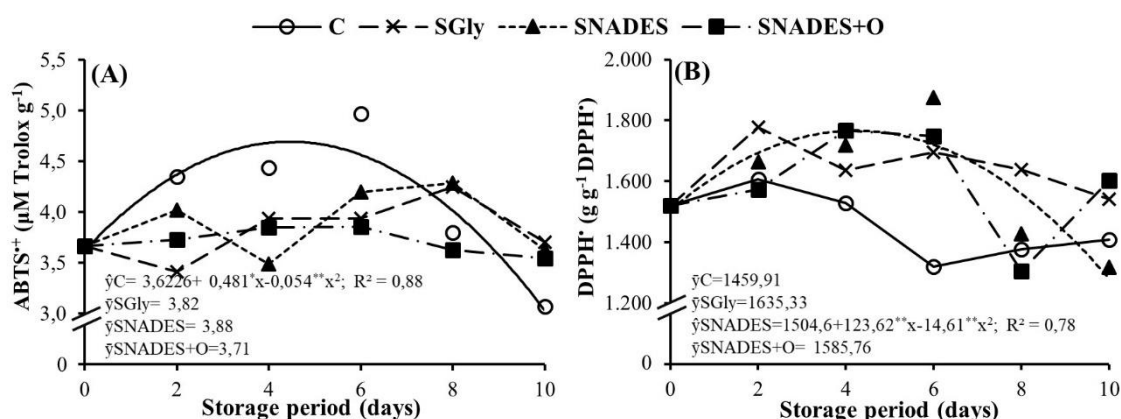
Figura 3. Teores de compostos bioativos, (A) ácido ascórbico - AsA, (B) carotenóides totais - T Car., (C) flavonoides amarelos - Y flav e (D) fenólicos extraíveis totais - TEP de mamão 'Sunrise Solo' recobertos com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24 \pm 3^\circ\text{C}$ e $85 \pm 5\%$ UR).

3.3. Atividade antioxidante total pela captura dos radicais ABTS^{•+} and DPPH[•]

A atividade antioxidante pela captura do radical ABTS^{•+} (ABTS^{•+}) nos mamões sem recobrimento (Controle, C) apresentou comportamento quadrático durante o armazenamento ao ambiente, com aumento da atividade até o 6º dia, seguido de declínio de 38% até o dia 10. Adicionalmente, frutos sem recobrimentos tiveram menores valores

de captura do ABTS^{*+} quando comparadas aos recobertos, no 10º dia de armazenamento ao ambiente. Mamões recobertos com fécula de mandioca associada a solvente natural eutético profundo (SNADES) tiveram aumento no sequestro do radical ABTS^{*+} no 6º e 8º dia de armazenamento ao ambiente, seguido de redução 10º dia. Frutos recobertos com fécula de mandioca combinada a glicerol (SGly) apresentaram aumento linear do 2º dia ao 8º e redução de 13% no 10º dia de armazenamento ao ambiente. Para os frutos recobertos com fécula de mandioca combinada com SNADES mais óleo de laranja (SNADES+O) observa-se pequena variação na atividade antioxidante por ABTS^{*+} durante o armazenamento ao ambiente, com leve redução de 7,9% % do 6º ao 10º dia (Fig. 4A).

A atividade antioxidante medida pela captura do radical DPPH^* (DPPH^*), foi expressa em g g^{-1} de DPPH^* , ou seja quanto menor a quantidade de gramas de polpa necessárias para para reduzir gramas de DPPH^* maior será a atividade antioxidante. Neste contexto, Os frutos sem recobrimento tiveram a maior atividade antioxidante DPPH^* com incremento do 2º até o 6º dia de armazenamento ao ambiente, seguido de declínio de 6,36 % até 10º dia. A capacidade de sequestro do radical DPPH^* de mamões recobertos com SNADES apresentou comportamento quadrático durante o armazenamento ao ambiente, tendo no ultimo dia a maior atividade antioxidante quando comparada aos demais. Mamões recobertos com SGly apresentaram incremento na captura do DPPH^* do 4º até 10º dia. No entanto, os seus valores no fim do armazenamento ao ambiente foram 8,6% inferiores aos frutos recobertos com SNADES. Por sua vez, frutos recobertos com SNADES+O tiveram diminuição na capacidade de sequestro do DPPH^* do 2º ao 6º dia de armazenamento ao ambiente, seguido de aumento de 25% no dia 8 e declínio de 18% no dia 10, indicando uma menor atividade antioxidante no fim do armazenamento na condição ambiente (Fig. 4B).



420

421 **Figura 4.** Atividade antioxidante total pelas metodologias de captura dos radicais (A)

422 ABTS⁺⁺ e (B) DPPH• de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente

423 natural eutético profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a

424 associação de solvente natural eutético profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce

425 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1%

426 mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de

427 armazenamento em condição ambiente (24±3°C e 85±% UR).

428 3.4. Heat map e Correlação

429 Um heat map foi montado visando mostrar com maior detalhamento as mudanças

430 no metabolismo antioxidante de mamões ‘Sunrise Solo’ sob diferentes recobrimentos

431 biodegradáveis e armazenado por 10 dias na condição ambiente(Fig. 5).

432 Frutos sem recobrimento (controle, C) tiveram aumento nos níveis de peróxido de

433 hidrogênio (H₂O₂) a partir do quarto dia de armazenamento ao ambiente (P4), logo após

434 o expressivo aumento da atividade da superóxido dismutase (SOD) no dia 2 (P2). No P4

435 também ocorreu aumento na atividade das enzimas catalase (CAT) e ascorbato

436 peroxidase (APX) destes frutos. Durante o 6º dia (P6) observou-se o aumento expressivo

437 nos níveis de ácido ascórbico (AsA), carotenóides totais (T. Car), flavonoides amarelos

438 (Y Flav) e polifenóis extraíveis totais (TEP) que resultou em maior atividade antioxidante

por ABTS^{•+} e DPPH[•], neste período ainda observa-se um novo pico de atividade da SOD. Por sua vez, ao final do armazenamento ao ambiente, dias 8 (P8) e 10 (P10) ocorreu a redução dos conteúdos de TEP, T Car. e das atividades antioxidantes ABTS^{•+} e DPPH[•], bem como, um novo aumento dos níveis de H₂O₂ e da atividade das enzimas CAT e APX. Adicionalmente, os teores de AsA e Y flav desses frutos se mantiveram altos até os últimos dias de armazenamentos ao ambiente e foram superiores que nos frutos com recobrimentos.

Frutos recobertos com fécula de mandioca combinada com glicerol (SGly) apresentaram expressivo aumento na atividade da SOD no P2 e incrementos nos níveis de H₂O₂ a partir do 4º dia (P4) de armazenamento ao ambiente. Do período P4 ao P6, observou-se um aumento expressivo da atividade das enzimas CAT e APX nos frutos. Por sua vez, ao final do armazenamento ao ambiente (8 e 10) ocorreu uma brusca redução da atividade dessas enzimas. No dia 8 ocorreu um expressivo aumento nos conteúdos de T Cat., TEP e da atividade antioxidante por DPPH[•] e ABTS^{•+}. Entretanto, esse aumento não persiste até o último dia de armazenamento, quando observou-se uma forte redução dos níveis desses compostos e da atividade antioxidante.

Mamões recobertos com fécula de mandioca associada com solvente natural eutético profundo (SNADES) apresentaram elevado aumento da atividade da enzima SOD nos dias 2 e 4 e expressivo incremento dos níveis de H₂O₂ nos dias 4 e 6. Nos dias 2, 4 e 6 também ocorreu o aumento da atividade das enzimas CAT e APX. Por sua vez, no final do armazenamento ao ambiente (dias 8 e 10), houve o decréscimo dos níveis de H₂O₂ e das atividades das enzimas SOD, CAT e APX e o aumento expressivo no conteúdo de T car., Y Flav, TEP e da atividade antioxidante por ABTS^{•+} (dia 8) e DPPH[•]. Adicionalmente, os frutos recobertos com SNADES tiveram menores teores de H₂O₂ e maiores teores TEP e maior atividade antioxidante DPPH[•] no 10º dia de armazenamento

ao ambiente quando comparados aos demais, demonstrando grande eficiência do sistema antioxidante na captura do H₂O₂ e, portanto, superior qualidade funcional.

Os frutos recobertos com com fécula de mandioca associada com solvente natural eutetico profundo mais óleo de laranja (SNADES+O) apresentaram expressivo aumento na atividade da SOD, CAT e APX no 2º dia de armazenamento ao ambiente, bem como elevado aumento nos níveis de H₂O₂ no P4. Nos periodos P8 e P10, ocorreu uma brusca redução da atividade da ascorbato peroxidase e um intenso incremento nos teores de Y flav. e T Car, que já vinham aumentando desde o P4. Os teores de TEP e a atividade antioxidante por ABTS^{•+} e DPPH^{•+}, tiveram incremento no P8. No entanto apresentaram, brusca diminuição no ultimo dia de armazenamento ao ambiente (P10).

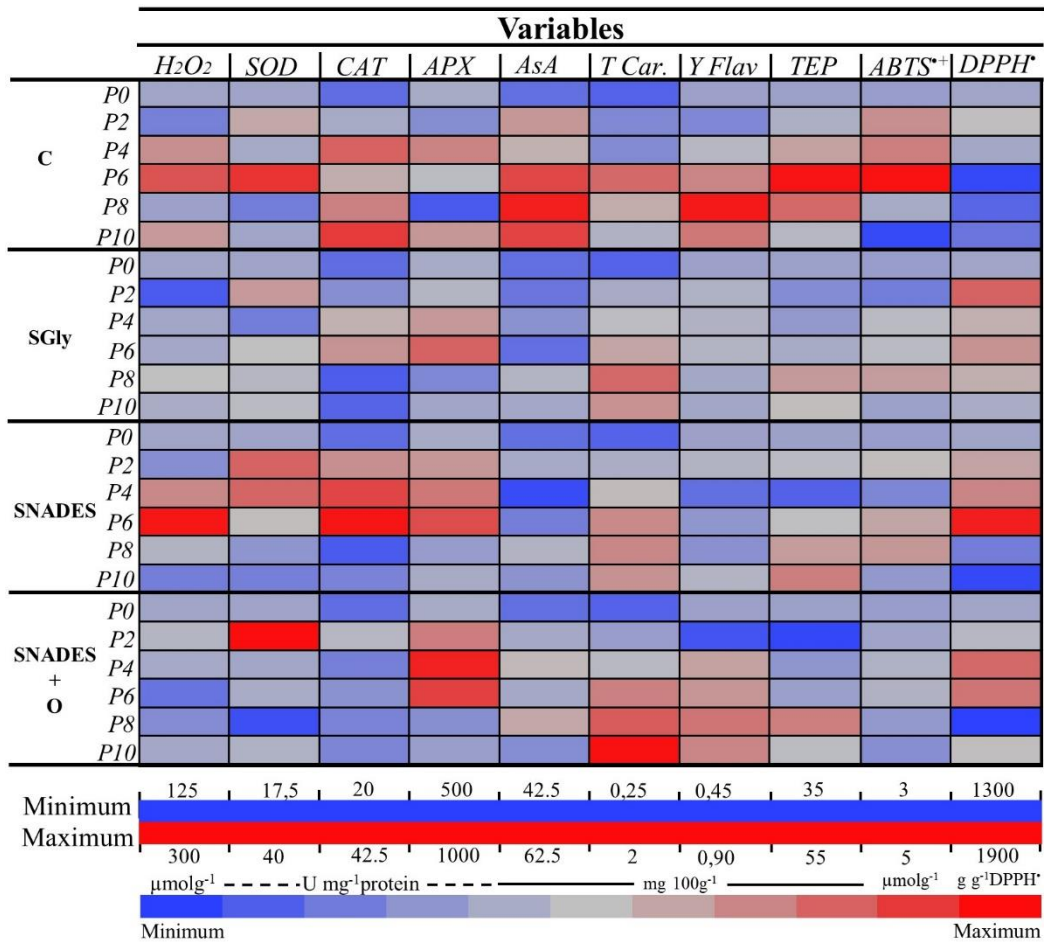


Figure 5. Heat map mostrando com detalhamento as diferenças no metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR). P0: 0 dias; P2: 2 dias; P4: 4 dias; P6: 6 dias; P8: 8 dias; P10: 10 dias. H_2O_2 : peróxido de hidrogênio; SOD: superóxido dismutase; CAT: catalase; APX: ascorbato peroxidase; AsA: ácido ascórbico; T Car.: carotenóides totais; Y flav: flavonoides amarelos; TEP: fenólicos extraíveis totais. ABTS^{*+} : atividade antioxidante total usando o radical ABTS^{*+} ; $\text{DPPH}^{\bullet}$: atividade antioxidante usando o radical $\text{DPPH}^{\bullet}$.

Na figura 6 é mostrada as principais correlações das variáveis relacionadas com o metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ sob com diferentes recobrimentos e armazenados ao ambiente durante 10 dias. Os teores de peróxido de hidrogênio estão correlacionados positivamente com a atividade das enzimas antioxidantes superóxido dismutase (SOD), catalase (CAT) e ascorbato peroxidase (APX) e com a atividade antioxidante por ABTS^{*+} .

A atividade da SOD, enzima responsável pela dismutação de íons superóxidos em H_2O_2 (Fig 1.) está correlacionado positivamente com a atividade das enzimas CAT e APX que são responsáveis pela redução do H_2O_2 a água (Fig. 1). A SOD também apresenta correlação positiva com o conteúdo de flavonoides amarelos (Y Flav), atividade antioxidante por ABTS^{*+} , e com os maiores valores de grama de polpa por grama de $\text{DPPH}^{\bullet}$, indicando assim que quando SOD tá alta há uma menor captura desse radical. A CAT apresenta correlação positiva com a atividade da APX e com os níveis de ácido

ascórbico (AsA). A APX se correlacionou negativamente com os teores de fenólicos extraíveis totais (PET) e positivamente com valores de g de polpa com DPPH[•].

Os teores de AsA apresentam correlação positiva com os conteúdos de T Flav, TEP e atividade antioxidante ABTS^{•+} e correlação negativa com os valores de grama de polpa por grama de DPPH[•], indicando incremento da atividade antioxidante quando AsA é alto. Os conteúdos de carotenóides totais (T car.) mostraram correlação positiva apenas com os teores de Y Flav e TEP. O TEP tiveram correlação positiva com a atividade antioxidante por ABTS^{•+} e negativa com os valores de g g DPPH[•].

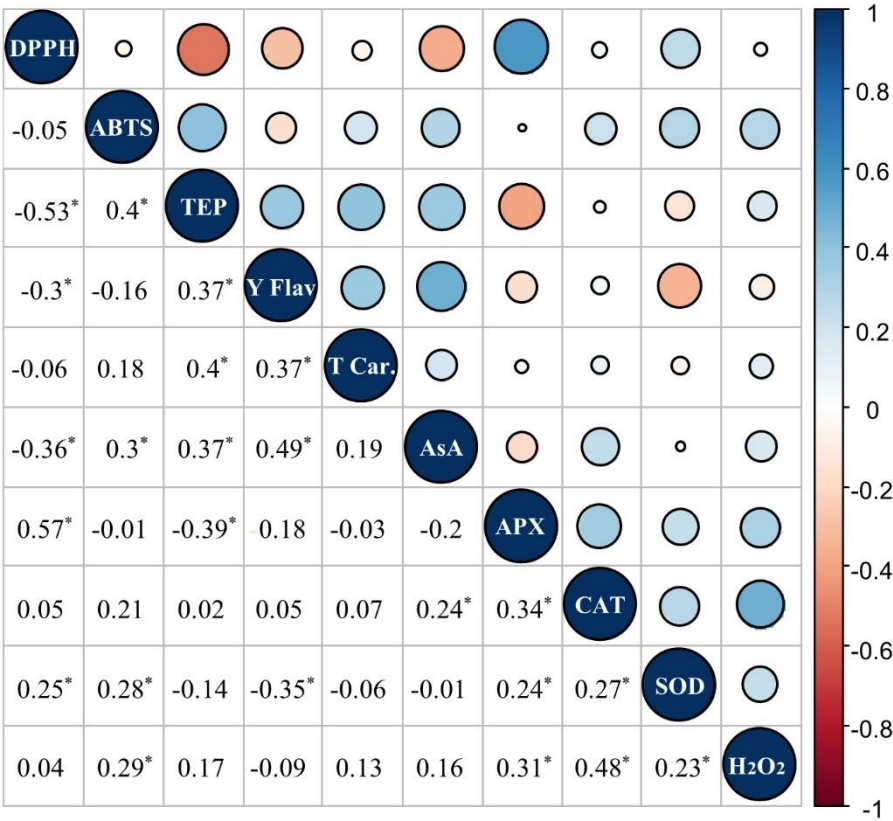


Figura 6. Correlação de variáveis relacionadas com o metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ recobertos com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES), com a associação de solvente natural eutetico profundo 1% mais óleo essencial de laranja doce 0,1% mais fécula de mandioca 2,25% (SNADES+O), com a associação de glicerol 1% mais fécula de mandioca 2,25%

(SGly) e frutos sem recobrimento (C) durante 10 dias de armazenamento em condição ambiente ($24\pm3^{\circ}\text{C}$ e $85\pm5\%$ UR). $n=72$.

*signifativo a 5% de probabilidade pelo teste T. H_2O_2 : peróxido de hidrogênio; SOD: superóxido dismutase; CAT: catalase; APX: ascorbato peroxidase; AsA: ácido ascórbico; T. Car.: carotenóides totais; Y flav: flavonoides amarelos; TEP: fenólicos extraíveis totais. ABTS^{++} : atividade antioxidante total usando o radical ABTS^{++} ; $\text{DPPH}^{\bullet}$: atividade antioxidante usando o radical $\text{DPPH}^{\bullet}$.

4. Discussão

O mamão é uma fruto climatérico, cujo o amadurecimento é caracterizado por uma explosão oxidativa (Corpas et al., 2018). Portanto, estes frutos tendem a ter um aumento da produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) durante o amadurecimento (Pandey et al., 2013) como observado aqui nas figura 2A e figura 5. Adicionalmente, os frutos recobertos com fécula de mandioca combinada com solvente natural eutético profundo (SNADES), apresentaram incremento inicial nos níveis de H_2O_2 até o 6º dia, entretanto a partir deste dia apresentou decréscimo e teve os menores teores de captura do H_2O_2 pelas enzimas catalase (CAT) e ascorbato peroxidase (APX) (Corpas et al., 2018; Wang and Gao, 2013) que apresentaram elevadas atividade até o 6º dia (Fig. 5). Os frutos sem recobrimento (controle, C) apresentaram comportamento similar aos recobertos com SNADES, exceto pelo expressivo aumento dos níveis de H_2O_2 no 10º dia de armazenamento ao ambiente (Fig. 2A), que está relacionado com o aumento da intensidade dos processo de amadurecimento provavelmente em consequência do incremento na peroxidação lipídica (Resende et al., 2012; Repetto et al., 2012).

A superóxido dismutase (SOD) é a primeira linha de defesa contra as espécies reativas de oxigênio e catalisa a dismutação do ânion superóxido ($\text{O}_2^{\bullet-}$) em moléculas de H_2O_2 (Huan et al., 2016) como é mostrado na figura 1. A Catalase é a principal enzima responsável pela decomposição do H_2O_2 sem a utilização de outros redutores (Fig. 1)

(Karuppanapandian et al., 2011). Pandey et al (2013) reportaram o incremento linear da atividade da catalase durante o avanço da maturação do mamão ‘Pusa Majesty’, como claramente mostrado neste trabalho em mamões sem recobrimento (Fig. 2C). O aumento da atividade da CAT provavelmente tem como objetivo reduzir os danos ocasionados pelos níveis tóxicos de H_2O_2 no metabolismo dos tecidos (Karuppanapandian et al., 2011). A APX é a enzima responsável pela desintoxicação de H_2O_2 usando o ácido ascórbico como substrato doador (Fig. 1) (Corpas et al., 2018). Resende et al (2012), verificaram em mamão ‘Golden’ comportamento similar ao observado nesse experimento para a APX (Fig. 2D), com aumento da atividade no início e declínio no final do armazenamento. Adicionalmente, , como aqui também é reportado (Fig. 6) a atividade das enzimas antioxidantes são relacionadas positivamente com os teores de H_2O_2 (Karuppanapandian et al., 2011; Pandey et al., 2013), ou seja, uma vez que os teores de H_2O_2 estão baixos ocorre a diminuição da atividade destas enzimas, como foi observado para as atividade da SOD, CAT e APX durante o armazenamento ao ambiente de mamões recobertos com fécula de mandioca combinada com solvente natural eutético profundo (SNADES) e com solvente natural eutético profundo mais óleo de laranja (SNADES+O) (Fig 5). Por sua vez, mamões sem recobrimento (C) deste estudo apresentaram aumento das atividades destas enzimas no final do armazenamento, em decorrência de apresentarem altos valores de H_2O_2 (Fig. 5).

Durante os primeiros estágios do amadurecimento o sistema antioxidante protege os frutos contra os danos oxidativos, através de um complexo sistema que inclui as enzimas antioxidantes como a SOD, CAT e APX (Resende et al., 2012). Portanto uma maior atividade destas enzimas tendem a ser observadas no início do armazenamento, como é observado em frutos recobertos com SGly (recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de mandioca associada a glicerol), com SNADES+O e em maior intensidade

nos frutos recobertos com SNADES (Fig. 5). A medida que ocorreu a diminuição na atividade dessas enzimas observou-se a intensificação da síntese de flavonoides amarelos e compostos fenólicos totais (Fig. 5), que foram correlacionados negativamente com a atividade da SOD e APX, respectivamente (Fig. 6).

O aumento da atividade das enzimas SOD, CAT e APX tem sido relacionado com a aliviação de estresses sofridos por mamão ‘Frangi’ (Shadmani et al., 2015), sendo que frutos que apresentaram maior capacidade de captura de espécies reativas de oxigênio, ou seja, apresentavam uma melhor eficiência dos seus mecanismos antioxidantes, como aqui mostrado para frutos recobertos com SNADES (Fig. 5), podem se destacar por apresentarem uma maior vida útil pós-colheita (Copas et al., 2018). Por sua vez, o acúmulo de espécies reativas de oxigênio, como o H_2O_2 no 10º dia de armazenamento em mamões sem recobrimento (C) (Fig. 5), estão relacionados com as reações degenerativas associadas ao processo de senescência dos frutos (Tian et al., 2013).

Foi demonstrado que frutos sem recobrimento apresentaram incremento linear nos teores de ácido ascórbico (AsA) durante o armazenamento ao ambiente e apresentaram maiores teores quando comparado com mamões recobertos, que mantiveram os níveis de AsA praticamente estáveis durante o armazenamento (Fig. 3. A). Azene et al. (2014), reportaram comportamentos similares, com maiores níveis de AsA para mamões sem embalagem quando comparados aos embalados. Os teores de AsA tendem a aumentar durante o amadurecimento de mamão, logo frutos com elevados níveis de AsA possivelmente estão em avançado estágio de amadurecimento (Gayosso-García Sancho et al., 2011). O ácido ascórbico desempenha importante papel na desintoxicação de espécies reativas de oxigênio como o peróxido de hidrogênio (Ali et al., 2014). Dessa forma o aumento dos seus teores contribui para o aumento da capacidade antioxidante

591 hidrofílica do mamão (Singh and Sudhakar Rao, 2011), que aqui apresentou correlação
592 negativa com os níveis de g g^{-1} DPPH (Fig. 6).

593 Como mostrado na figura 3B e figura 5 os mamão recobertos com SNADES+O
594 apresentaram maiores acúmulos de carotenoides (T car) durante o armazenamento ao
595 ambiente, seguido de frutos recobertos com SNADES e SGly. Por sua vez, os mamões
596 sem recobrimento apresentaram menor incremento nos níveis de T car. durante o
597 armazenamento. Isso pode ser decorrente do aumento da oxidação dos T car., uma vez
598 que esses frutos apresentaram maiores níveis de H_2O_2 ao final do armazenamento (Fig 5)
599 (Ramel et al., 2012). Atualmente é recomendado o aumento da ingestão de alimentos
600 ricos em carotenoides com suplementos nutricionais, uma vez que esses apresentam uma
601 série de benefícios a saúde, como a possibilidade de prevenção e tratamento de muitas
602 doenças crônicas, em particular alguns tipos de câncer e doenças cardiovasculares,
603 patologias oculares e cutâneas (Cicero and Colletti, 2017). Neste contexto, a utilização de
604 tecnologias inovadoras e inócuas a saúde, como o recobrimento biodegradável
605 SNADES+O, que permitem a manutenção desses compostos durante o armazenamento
606 de mamão, são indispensáveis para o fornecimento de produtos com alto potencial
607 funcional.

608 Os níveis de flavonoides amarelos (Y Flav) tiveram incremento durante o
609 armazenamento e foram maiores nos frutos sem recobrimento e recobertos com
610 SNADES+O (Fig. 3C). Os flavonoides atuam na prevenção da formação de radicais $\text{OH}^{\bullet}$
611 (Karuppanapandian et al., 2011) e seus incrementos estão relacionados com a ativação da
612 defesa vegetal e com a coloração (Bubols et al., 2013). Logo frutos mais estressados e
613 com coloração de polpa mais desenvolvida tendem a ter maiores valores destes
614 compostos. Adicionalmente, os flavonóides amarelos contribuem com o incremento dos
615 fenólicos extraíveis totais, conforme demonstrado aqui pela correlação positiva (Fig. 5).

Os teores de fenólicos extraíveis totais (TEP) dos frutos sem recobrimento tiveram redução ao final do armazenamento e apresentaram menores valores quando comparados aos frutos recobertos com SNADES, que mostraram incrementos até o 10º dia de armazenamento e com maiores valores quando comparados aos demais (Fig. 3D e Fig. 5). O aumento nos níveis de fenólicos totais tem sido associado com o aumento na atividade da enzima fenilalanina amônia-liase (PAL) que está relacionada com o sistema de defesa vegetal (Neves et al., 2015). Por sua vez, a diminuição dos teores de fenólicos totais está relacionado com uma maior atividade da enzima polifenoloxidase (PPO), responsável pela oxidação dos fenólicos (Rinaldo et al., 2010). Assim, altos teores de H_2O_2 podem aumentar intensamente a atividade da PPO resultando em decréscimo nos teores fenólicos totais (Lin et al., 2016), como é observado em mamões sem recobrimentos (Fig. 5). A polpa de frutos tropicais ricos em fenólicos exercem capacidade de eliminação de radicais livres e protegem os glóbulos vermelhos e células de pré-adipose 3T3-L1 contra o estresse oxidativo, podendo serem futuramente usadas em terapias alternativas na prevenção dos distúrbios metabólicos causados pela obesidade (Septembre-Malaterre et al., 2016). Nesse contexto, a utilização de recobrimentos biodegradáveis como o SNADES que preservam o incremento dos níveis de TEP se caracteriza como uma alternativa eficiente para a manutenção da qualidade funcional do mamão durante o armazenamento ao ambiente.

Na figura 5 foi demonstrado que mamões sem recobrimento apresentam redução da atividade antioxidante ($ABTS^{*+}$ e $DPPH^*$) no final do armazenamento na condição ambiente. Por sua vez, frutos recobertos com SNADES apresentaram maiores atividades antioxidante por $ABTS^{*+}$ (quando comparadas ao controle) e $DPPH^*$ (quando comparado a frutos de todos os recobrimentos) no final do armazenamento ao ambiente. Ali et al. (2014), reportaram comportamento similar aos deste experimento, com decréscimo da

atividade antioxidante no final do armazenamento do mamão ‘Sekaki’. A atividade antioxidante de frutos está diretamente relacionada com os níveis de compostos fenólicos (Gayosso-García Sancho et al., 2011; Ali et al., 2014), como foi aqui também reportado nas figuras 5 e 6. No entanto, a atividade antioxidante proporcionada pelos TEP depende das estruturas químicas dos compostos que estes possuem (Ali et al., 2014) e não tão somente do seu conteúdo. A atividade antioxidante também apresentou correlação positiva com os teores de AsA (Gayosso-García Sancho et al., 2011) e com Y flav (Fig. 5). Portanto, a ativação do sistema antioxidante como resposta a estresses pós-colheita, como em fruto recobertos com SNADES (Fig. 5), pode ocasionar na melhoria e manutenção das propriedades antioxidantes de frutas tropicais (Gonzalez-Aguilar et al., 2010).

O ácido oxálico tem sido reportado como uma alternativa promissora para manter a qualidade nutricional e aumentar o potencial antioxidante dos frutos, incrementando os níveis de fenólicos, atividade das enzimas antioxidantes (SOD, CAT e APX) e atividade antioxidante total (Razavi and Hajilou, 2016; Razzaq et al., 2015). Neste contexto, a adição do ácido oxálico na composição do NADES pode ter ocasionado a maior eficiência na captura das espécies reativas de oxigênio (relacionado com maior atividade das enzimas SOD, CAT e APX no início do armazenamento) de frutos recobertos com SNADES e com os maiores valores de TEP e atividade antioxidante aos 10 dias de armazenamento ao ambiente (Fig. 5).

5. Conclusão

Neste trabalho foi mostrado pela primeira vez o efeito da aplicação associada de solvente natural eutético profundo de cloreto de colina e ácido oxálico (NADES) no

665 metabolismo antioxidante de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento na
666 condição ambiente.

667 Os mamões recobertos com fécula de mandioca combinada com NADES
668 (SNADES) apresentaram melhor eficiência na captura do peróxido de hidrogênio (H_2O_2),
669 estando isso correlacionado com a maior atividade das enzimas CAT e APX no início do
670 armazenamento, indicando frutos em melhor estado de conservação da qualidade.

671 O uso de SNADES proporcionou aos 10 dias de armazenamento ao ambiente
672 mamões de melhor qualidade funcional com maiores teores de fenólicos extraíveis totais
673 e maior atividade antioxidante por DPPH[•]. Além disso, este recobrimento agiu na
674 preservação dos teores de ácido ascórbico, de flavonoides amarelos e da atividade
675 antioxidante por ABTS^{•+}, de modo similar aos recobrimentos de fécula de mandioca com
676 glicerol (SGly).

677 Nas condições deste experimento, a incorporação de óleo de laranja nos
678 recobrimentos SNADES (SNADES+O) permitiu superiores acúmulos de carotenoides
679 totais (T car.) durante o armazenamento dos mamões. Entretanto, propiciou menores
680 teores de TEP e atividade antioxidante por DPPH[•] e maior nível de H_2O_2 no fim do
681 armazenamento.

682 Em conjunto, o NADES de cloreto de colina e ácido oxálico apresenta potencial
683 para ser incorporado a matriz polimérica como agente plastificante e funcional em
684 recobrimentos biodegradáveis a base de fécula de mandioca, atuando na melhoria da
685 eficiência do sistema antioxidante enzimático e no incremento de compostos bioativos
686 (TEP e T car.) e atividade antioxidante (DPPH[•]) de mamão . Adicionalmente, este
687 trabalho abre novas perspectivas na forma como moléculas de interesse (agentes
688 antiescurecimento, antimicrobianos, antioxidantes entre outros) podem ser incorporadas

mais eficientemente aos recobrimentos biodegradáveis, tendo em vista que os NADES podem ser elaborados a partir de uma grande variedade de moléculas.

6. Agradecimentos

Os autores, agradecem ao Conselho Nacional de Pesquisa (CNPq) pelo apoio financeiro (subsídios nº 403847 / 2013-3 e nº 401515 / 2014-1), e pela bolsa para o primeiro autor.

7. Conflito de interesses

Não há conflitos de interesse neste documento.

8. Referências

- Abbott, A.P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K., 2004. Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids. J. Am. Chem. Soc. 126, 9142–9147. <https://doi.org/10.1021/ja048266j>
- Ademosun, A.O., Oboh, G., Olupona, A.J., Oyeleye, S.I., Adewuni, T.M., Nwanna, E.E., 2015. Comparative Study of Chemical Composition, In Vitro Inhibition of Cholinergic and Monoaminergic Enzymes, and Antioxidant Potentials of Essential Oil from Peels and Seeds of Sweet Orange (*Citrus Sinensis* [L.] Osbeck) Fruits. J. Food Biochem. 4514. <https://doi.org/10.1111/jfbc.12187>
- Ali, A., Ong, M.K., Forney, C.F., 2014. Effect of ozone pre-conditioning on quality and antioxidant capacity of papaya fruit during ambient storage. Food Chem. 142, 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.07.039>

713 AOAC - Association of Official Analytical Chemistry. Official methods of analysis of
 714 the association of Official Analytical Chemistry, 2005. Washington, WA, 17th edn.
 715 Atarés, L., Chiralt, A., 2016. Essential oils as additives in biodegradable films and
 716 coatings for active food packaging. *Trends Food Sci. Technol.* 48, 51–62.
 717 <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2015.12.001>
 718 Azene, M., Workneh, T.S., Woldetsadik, K., 2014. Effect of packaging materials and
 719 storage environment on postharvest quality of papaya fruit. *J. Food Sci. Technol.* 51,
 720 1041–1055. <https://doi.org/10.1007/s13197-011-0607-6>
 721 Bocqué, M., Voirin, C., Lapinte, V., Caillol, S., Robin, J.J., 2016. Petro-based and bio-
 722 based plasticizers: Chemical structures to plasticizing properties. *J. Polym. Sci. Part*
 723 *A Polym. Chem.* 54, 11–33. <https://doi.org/10.1002/pola.27917>
 724 Bradford, M.M., 1976. A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram
 725 quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.*
 726 72, 248–254. [https://doi.org/10.1016/0003-2697\(76\)90527-3](https://doi.org/10.1016/0003-2697(76)90527-3)
 727 Bubols, G.B., da Rocha Vianna, D., Medina-Rejon, A., von Poser, G., Maria Lamuela-
 728 Raventos, R., Lucia Eifler-Lima, V., Cristina Garcia, S., 2013. The Antioxidant
 729 Activity of Coumarins and Flavonoids. *Mini-Reviews Med. Chem.* 13, 318–334.
 730 <https://doi.org/10.2174/1389557511313030002>
 731 Carvalho, C., Kist, B.B., Santos, C.E., Filter, M.T. e C.F., 2017. Anuário Brasileiro da
 732 Fruticultura Brazilian Fruit Yearbook, Editora Gazeta.
 733 Cicero, A.F.G., Colletti, A., 2017. Effects of Carotenoids on Health: Are All the Same?
 734 Results from Clinical Trials. *Curr. Pharm. Des.* 23, 1–1.
 735 <https://doi.org/10.2174/1381612823666170207095459>

736 Corpas, F.J., Freschi, L., Rodríguez-ruiz, M., Mito, P.T., González-gordo, S., 2018.
 737 Nitro-oxidative metabolism during fruit ripening 1–15.
 738 <https://doi.org/10.1093/jxb/erx453>

739 Dantas, A.L., Silva, S. de M., Dantas, R.L., Pereira, W.E., Lima, R.P., Mendonça,
 740 R.M.N., Santos, D., 2015. Influence of combined sources of nitrogen fertilization on
 741 quality of cv. Vitória pineapple. *African J. Agric. Res.* 10, 3814–3824.
 742 <https://doi.org/10.5897/AJAR2015.10182>

743 Deng, J., Bi, Y., Zhang, Z., Xie, D., Ge, Y., Li, W., Wang, J., Wang, Y., 2015. Postharvest
 744 oxalic acid treatment induces resistance against pink rot by priming in muskmelon
 745 (*Cucumis melo* L.) fruit. *Postharvest Biol. Technol.* 106, 53–61.
 746 <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.04.005>

747 Falguera, V., Quintero, J.P., Jiménez, A., Muñoz, J.A., Ibarz, A., 2011. Edible films and
 748 coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends Food Sci.*
 749 *Technol.* 22, 292–303. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.02.004>

750 Francis, F.J., 1982. Analysis of Anthocyanins, in: *Anthocyanins As Food Colors*.
 751 ACADEMIC PRESS, INC., pp. 181–207. [https://doi.org/10.1016/B978-0-12-](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-472550-8.50011-1)
 752 [472550-8.50011-1](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-472550-8.50011-1)

753 Gayosso-García Sancho, L.E., Yahia, E.M., González-Aguilar, G.A., 2011. Identification
 754 and quantification of phenols, carotenoids, and vitamin C from papaya (*Carica*
 755 *papaya* L., cv. Maradol) fruit determined by HPLC-DAD-MS/MS-ESI. *Food Res.*
 756 *Int.* 44, 1284–1291. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2010.12.001>

757 Gill, S.S., Tuteja, N., 2010. Reactive oxygen species and antioxidant machinery in abiotic
 758 stress tolerance in crop plants. *Plant Physiol. Biochem.* 48, 909–930.
 759 <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2010.08.016>

760 Gonzalez-Aguilar, G.A., Villa-Rodriguez, J.A., Ayala-Zavala, J.F., Yahia, E.M., 2010.
 761 Improvement of the antioxidant status of tropical fruits as a secondary response to
 762 some postharvest treatments. *Trends Food Sci. Technol.* 21, 475–482.
 763 <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.07.004>
 764 Han, J.H., 2014. *Edible Films and Coatings: A Review*, *Innovations in Food Packaging*:
 765 Second Edition. Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394601-0.00009-6>
 766 Higby, W.K., 1962. A Simplified Method for Determination of Some Aspects of the
 767 Carotenoid Distribution in Natural and Carotene-Fortified Orange Juice. *J. Food Sci.*
 768 27, 42–49. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1962.tb00055.x>
 769 Huan, C., Jiang, L., An, X., Yu, M., Xu, Y., Ma, R., Yu, Z., 2016. Potential role of reactive
 770 oxygen species and antioxidant genes in the regulation of peach fruit development
 771 and ripening. *Plant Physiol. Biochem.* 104, 294–303.
 772 <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2016.05.013>
 773 Huang, H., Jing, G., Guo, L., Zhang, D., Yang, B., Duan, X., Ashraf, M., Jiang, Y., 2013.
 774 Effect of oxalic acid on ripening attributes of banana fruit during storage. *Postharvest*
 775 *Biol. Technol.* 84, 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2013.04.002>
 776 Karuppanapandian, T., Moon, J.C., Kim, C., Manoharan, K., Kim, W., 2011. Reactive
 777 oxygen species in plants: Their generation, signal transduction, and scavenging
 778 mechanisms. *Aust. J. Crop Sci.* 5, 709–725.
 779 Li, P., Yin, F., Song, L., Zheng, X., 2016. Alleviation of chilling injury in tomato fruit by
 780 exogenous application of oxalic acid. *Food Chem.* 202, 125–132.
 781 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.01.142>
 782 Li, P., Zheng, X., Liu, Y., Zhu, Y., 2014. Pre-storage application of oxalic acid alleviates
 783 chilling injury in mango fruit by modulating proline metabolism and energy status

784 under chilling stress. Food Chem. 142, 72–78.
 785 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.06.132>

786 Lima, A.B. de, Silva, S. de M., Rocha, A., Nascimento, L.C. do, Ramalho, F. de S., 2012.
 787 Conservação pós-colheita de manga “Tommy Atkins” orgânica sob recobrimentos
 788 bio-orgânicos. Rev. Bras. Frutic. 34, 704–710. [https://doi.org/10.1590/S0100-](https://doi.org/10.1590/S0100-29452012000300008)
 789 29452012000300008

790 Lin, Y., Lin, H., Lin, Y., Zhang, S., Chen, Y., Jiang, X., 2016. The roles of metabolism
 791 of membrane lipids and phenolics in hydrogen peroxide-induced pericarp browning
 792 of harvested longan fruit. Postharvest Biol. Technol. 111, 53–61.
 793 <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2015.07.030>

794 Luz Nunes, L., Pereira, M.G., Ribeiro Barros, F., De Brito Barros, G., Ferreguetti, G.A.,
 795 2015. Novos Híbridos de Mamoeiro Avaliados nas Condições de Cultivo Tradicional
 796 e no Semiárido Brasileiro. Rev. Bras. Frutic 37, 159–171.
 797 <https://doi.org/10.1590/0100-2945-069/14>

798 Lv, W.-T., Lin, B., Zhang, M., Hua, X.-J., 2011. Proline Accumulation Is Inhibitory to
 799 Arabidopsis Seedlings during Heat Stress. Plant Physiol. 156, 1921–1933.
 800 <https://doi.org/10.1104/pp.111.175810>

801 Mouden, S., Klinkhamer, P.G.L., Choi, Y.H., Leiss, K.A., 2017. Towards Eco-friendly
 802 Crop protection: Natural Deep Eutectic Solvents and Defensive Secondary
 803 Metabolites. Phytochem. Rev. 16, 935–951. [https://doi.org/10.1007/s11101-017-](https://doi.org/10.1007/s11101-017-9502-8)
 804 9502-8

805 Nejadmansouri, M., Mohammad, S., Hosseini, H., Niakosari, M., 2016. Physicochemical
 806 properties and storage stability of ultrasound- mediated WPI-stabilized fish oil
 807 nanoemulsions. Food Hydrocoll. 61. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.07.011>

808 Neves, L.C., Tosin, J.M., Benedette, R.M., Cisneros-Zevallos, L., 2015. Post-harvest
809 nutraceutical behaviour during ripening and senescence of 8 highly perishable fruit
810 species from the Northern Brazilian Amazon region. *Food Chem.* 174, 188–196.
811 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.10.111>

812 Oriani, V.B., Molina, G., Chiumarelli, M., Pastore, G.M., Hubinger, M.D., 2014.
813 Properties of cassava starch-based edible coating containing essential oils. *J. Food*
814 *Sci.* 79, 189–194. <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12332>

815 Paiva, A., Craveiro, R., Aroso, I., Martins, M., Reis, R.L., Duarte, A.R.C., 2014.
816 ChemInform Abstract: Natural Deep Eutectic Solvents - Solvents for the 21st
817 Century. *ChemInform* 45, no-no. <https://doi.org/10.1002/chin.201424290>

818 Pandey, V.P., Singh, S., Jaiswal, N., Awasthi, M., Pandey, B., Dwivedi, U.N., 2013.
819 Papaya fruit ripening: ROS metabolism, gene cloning, characterization and
820 molecular docking of peroxidase. *J. Mol. Catal. B Enzym.* 98, 98–105.
821 <https://doi.org/10.1016/j.molcatb.2013.10.005>

822 Ramel, F., Birtic, S., Ginies, C., Soubigou-Taconnat, L., Triantaphylides, C., Havaux, M.,
823 2012. Carotenoid oxidation products are stress signals that mediate gene responses
824 to singlet oxygen in plants. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 109, 5535–5540.
825 <https://doi.org/10.1073/pnas.1115982109>

826 Razavi, F., Hajilou, J., 2016. Enhancement of postharvest nutritional quality and
827 antioxidant capacity of peach fruits by preharvest oxalic acid treatment. *Sci. Hortic.*
828 (Amsterdam). 200, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2016.01.011>

829 Razzaq, K., Khan, A.S., Malik, A.U., Shahid, M., Ullah, S., 2015. Effect of oxalic acid
830 application on Samar Bahisht Chaunsa mango during ripening and postharvest. *LWT*
831 - *Food Sci. Technol.* 63, 152–160. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.069>

832 Repetto, M., Semprine, J., Boveris, A., 2012. Lipid Peroxidation: Chemical Mechanism,
833 Biological Implications and Analytical Determination, in: Lipid Peroxidation. A
834 Catala (Rijeka: InTechEurope), pp. 3–30. <https://doi.org/10.5772/45943>

835 Resende, E.C.O., Martins, P.F., de Azevedo, R.A., Jacomino, A.P., Bron, I.U., 2012.
836 Oxidative processes during ‘Golden’ papaya fruit ripening. Brazilian J. Plant Physiol.
837 24, 85–94. <https://doi.org/10.1590/S1677-04202012000200002>

838 Rinaldo, D., Mbéguié-A-Mbéguié, D., Fils-Lycaon, B., 2010. Advances on polyphenols
839 and their metabolism in sub-tropical and tropical fruits. Trends Food Sci. Technol.
840 21, 599–606. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2010.09.002>

841 Rivera-Pastrana, D.M., Gardea, A.A., Yahia, E.M., Martínez-Téllez, M.A., González-
842 Aguilar, G.A., 2014. Effect of UV-C irradiation and low temperature storage on
843 bioactive compounds, antioxidant enzymes and radical scavenging activity of papaya
844 fruit. J. Food Sci. Technol. 51, 3821–3829. [https://doi.org/10.1007/s13197-013-](https://doi.org/10.1007/s13197-013-0942-x)
845 0942-x

846 Ruíz-Jiménez, J.M., Zapata, P.J., Serrano, M., Valero, D., Martínez-Romero, D., Castillo,
847 S., Guillén, F., 2014. Effect of oxalic acid on quality attributes of artichokes stored
848 at ambient temperature. Postharvest Biol. Technol. 95, 60–63.
849 <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.03.015>

850 Septembre-Malaterre, A., Stanislas, G., Douraguia, E., Gonthier, M.P., 2016. Evaluation
851 of nutritional and antioxidant properties of the tropical fruits banana, litchi, mango,
852 papaya, passion fruit and pineapple cultivated in Réunion French Island. Food Chem.
853 212, 225–233. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2016.05.147>

854 Shadmani, N., Ahmad, S.H., Saari, N., Ding, P., Tajidin, N.E., 2015. Chilling injury
855 incidence and antioxidant enzyme activities of *Carica papaya* L. “Frangi” as

856 influenced by postharvest hot water treatment and storage temperature. Postharvest
 857 Biol. Technol. 99, 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2014.08.004>
 858 Singh, S.P., Sudhakar Rao, D. V., 2011. Papaya (*Carica papaya* L.), Postharvest Biology
 859 and Technology of Tropical and Subtropical Fruits. Woodhead Publishing Limited.
 860 <https://doi.org/10.1533/9780857092618.86>
 861 Smith E. L., Abbott, A.P., Ryder, K.S., 2014. Deep eutectic solvents (DESs) and their
 862 applications. Chem. Rev. 114, 11060–11082.
 863 Supapvanich, S., Promyou, S., 2017. Hot water incorporated with salicylic acid dips
 864 maintaining physicochemical quality of “Holland” papaya fruit stored at room
 865 temperature. Emirates J. Food Agric. 29, 18–24. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2016->
 866 07-966
 867 Tian, S., Qin, G., Li, B., 2013. Reactive oxygen species involved in regulating fruit
 868 senescence and fungal pathogenicity. Plant Mol. Biol. 82, 593–602.
 869 <https://doi.org/10.1007/s11103-013-0035-2>
 870 Torres-Alvarez, C., Núñez González, A., Rodríguez, J., Castillo, S., Leos-Rivas, C.,
 871 Báez-González, J.G., 2016. Chemical composition, antimicrobial, and antioxidant
 872 activities of orange essential oil and its concentrated oils. CyTA - J. Food 15, 1–7.
 873 <https://doi.org/10.1080/19476337.2016.1220021>
 874 Villa-Rodriguez, J.A., Palafox-Carlos, H., Yahia, E.M., Ayala-Zavala, J.F., Gonzalez-
 875 Aguilar, G.A., 2015. Maintaining Antioxidant Potential of Fresh Fruits and
 876 Vegetables After Harvest. Crit. Rev. Food Sci. Nutr. 55, 806–822.
 877 <https://doi.org/10.1080/10408398.2012.685631>
 878 Wang, S.Y., Gao, H., 2013. Effect of chitosan-based edible coating on antioxidants,
 879 antioxidant enzyme system, and postharvest fruit quality of strawberries (*Fragaria x*

880 aranassa Duch.). LWT - Food Sci. Technol. 52, 71–79.
 881 <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.05.003>.
 882 WEI, T.; VILIAM, S. R package "corrplot": Visualization of a Correlation Matrix.
 883 Disponivel em: <<https://github.com/taiyun/corrplot>>.
 884 Yang, Z., Zheng, Y., Cao, S., 2009. Effect of high oxygen atmosphere storage on quality,
 885 antioxidant enzymes, and DPPH-radical scavenging activity of Chinese bayberry
 886 fruit. J. Agric. Food Chem. 57, 176–181. <https://doi.org/10.1021/jf803007j>
 887 Zdanowicz, M., Johansson, C., 2017. Impact of additives on mechanical and barrier
 888 properties of starch-based films plasticized with deep eutectic solvents.
 889 Starch/Staerke 69, 1–10. <https://doi.org/10.1002/star.201700030>
 890 Zdanowicz, M., Johansson, C., 2016. Mechanical and barrier properties of starch-based
 891 films plasticized with two- or three component deep eutectic solvents. Carbohydr.
 892 Polym. 151, 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.061>

1

1

CONCLUSÕES GERAIS

Neste estudo foi demonstrado pela primeira vez o efeito da associação de solvente natural eutético profundo de cloreto de colina e ácido oxálico (NADES) com recobrimentos a base de fécula de mandioca na fisiologia, no metabolismo antioxidante e na conservação pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento.

Os mamões recobertos com combinação de NADES com fécula de mandioca (SNADES) apresentaram redução na taxa respiratória, atraso no desenvolvimento da coloração amarela e manutenção da firmeza por mais tempo, indicando retardo no amadurecimento do mamão ‘Sunrise Solo’. Além disso, o SNADES propiciou frutos saborosos (altos teor de SS, alta relação SS/AT, elevada percepção de sabor característico, baixa percepção de sabor estranho e alta preferência de sabor) e de excelente aparência (menor desidratação e maior brilho e elevada aceitação durante todo armazenamento).

Os mamões recobertos SNADES apresentaram melhor eficiência na captura H_2O_2 , estando isso correlacionado com a maior atividade das enzimas CAT e APX no início do armazenamento, indicando frutos em melhor estado de conservação da qualidade. Também proporcionou mamões de melhor qualidade funcional com maiores teores de fenólicos extraíveis totais e maior atividade antioxidante por DPPH[•]. A incorporação de óleo de laranja nos recobrimentos SNADES (SNADES+O) permitiu superiores acúmulos de carotenoides totais (T car.) durante o armazenamento dos mamões. Entretanto, propiciou menores teores de TEP e atividade antioxidante por DPPH[•] e maior nível de H_2O_2 no fim do armazenamento.

Em conjunto esses dados demonstram que o NADES de cloreto de colina e ácido oxálico apresenta potencial para ser incorporado a matriz polimérica como agente plastificante e funcional atuando na manutenção da qualidade e no retardo do amadurecimento, prolongando a vida útil pós-colheita de mamão ‘Sunrise Solo’ durante o armazenamento ao ambiente, bem como atua na melhoria da eficiência do sistema antioxidante enzimático e no incremento de compostos bioativos (TEP e T car.) e atividade antioxidante (DPPH[•]).