



VIII SIMTEA

VIII Simpósio de Tecnologia e Engenharia de Alimentos

UTFPR, Campo Mourão, PR, Brasil
17 a 20 de setembro de 2018



Solubilidade em água, cor, atividade antioxidante e propriedades térmicas de filmes ativos de TPS/PBAT adicionados de curcumina

Sabrina Silva de Campos – sabrinas.campos@gmail.com – UTFPR-CM
Anielle de Oliveira – ani.028@hotmail.com – UTFPR-CM
Thaysa Fernandes Moya Moreira – thaysa.moya@gmail.com – UTFPR-CM
Tamires Barlati da Silva – tamiresbarlati93@gmail.com – UTFPR-CM
Isabel Patrícia Fernandes – ipmf@ipb.pt – CIMO/LSRE-LCM - IPB-Bragança
Maria Filomena Barreiro – barreiro@ipb.pt – CIMO/LSRE-LCM - IPB-Bragança
Fernanda Vitória Leimann – fevitoria@gmail.com – UTFPR-CM

Resumo. Materiais biodegradáveis têm sido muito explorados para produção de embalagens por extrusão e sopro, como por exemplo, blendas de amido termoplástico (TPS) e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT). Além do mais, as embalagens ativas vêm se destacando, pois possuem em sua formulação compostos antioxidantes e/ou antimicrobianos, que interagem com o alimento minimizando possíveis reações que possam diminuir a vida de prateleira do produto. Assim, o objetivo desse trabalho foi produzir filmes biodegradáveis com diferentes concentrações de curcumina e avaliar sua atividade antioxidante pelo método de DPPH e ABTS, sua cor (colorímetro), hidrofiliabilidade (solubilidade em água) e suas propriedades térmicas (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC e *Thermogravimetric Analysis*, TGA). Por meio dos resultados obtidos, foi possível perceber que a curcumina apresentou atividade antioxidante, se mantendo estável mesmo após ser submetida a alta temperatura de extrusão. Os filmes apresentaram coloração amarelada, característica da curcumina. Com as análises térmicas percebeu-se que a temperatura de fusão cristalina (T_m) do segmento de butileno tereftalato (BT) foi menor para as amostras contendo curcumina.

Palavras-chave: Filme biodegradável, blendas poliméricas, curcumina, antioxidante.

1. Introdução

Os polímeros sintéticos convencionais obtidos através de derivados do petróleo, apresentam larga utilização pela sociedade devido as suas características como elevada resistência mecânica, bem como baixos custos de produção e pouco processamento. Entretanto, esses polímeros apresentam baixa degradação, sendo esse um dos principais inconvenientes de sua utilização. Cerca de 40% da produção de polímeros é destinada para produção de embalagens, sendo destas, metade para

embalagens de alimentos. Assim sendo, é de grande importância buscar alternativas de polímeros que diminuam principalmente os impactos ambientais (FONSECA, 2014).

Contrapondo as desvantagens relativas à baixa degradação dos materiais sintéticos, os biopolímeros são obtidos por meio de reações de polimerização ou catálise enzimática, por processos metabólicos complexos ou extraídos de fontes naturais, sendo que a maioria possui disponibilidade comercial (BRITO, 2013). De acordo com Mali, Grossmann e Yamashita (2010) há uma grande tendência na pesquisa e desenvolvimento de embalagens de amido voltadas para a combinação de amido e poliésteres biodegradáveis, feitas pela tecnologia de co-extrusão e sopro.

As principais causas de deterioração de uma grande variedade de alimentos são a oxidação lipídica e o crescimento microbiano dentro da embalagem. A adição direta à formulação do alimento, de antioxidantes e/ou agentes antimicrobianos é frequentemente utilizada, contudo, esta técnica pode modificar o sabor e/ou o aspecto do alimento e, em regra, a ação do aditivo é em grande parte não otimizada. Uma alternativa então é a utilização de uma embalagem ativa (BALDINO et al., 2017). Antioxidantes naturais como óleos essenciais e extratos antioxidantes têm sido aplicados à formulação de embalagens ativas como, por exemplo, curcumina em filmes de gelatina (MUSSO et al., 2017) e em filmes de acetato de celulose (BALDINO et al. 2017).

Dentre tais antioxidantes naturais a curcumina, extraída a partir dos tubérculos da cúrcuma (*Curcuma longa* L.) vem se destacando. A cúrcuma é uma espécie originária do sudeste asiático, que além de ser empregada como condimento, vêm sendo utilizada em outras áreas mercadológicas. Dentre os compostos extraídos de seu rizoma, está a curcumina que é empregada no mercado como substância corante natural, e que apresenta atividades antioxidante e antimicrobiana importantes (SILVA et al., 2017).

O objetivo desse trabalho foi produzir filmes biodegradáveis pelo método de extrusão por sopro com diferentes concentrações de curcumina (0,5% e 0,75% em relação à massa de polímero), como forma de aproveitar o potencial antioxidante deste composto e avaliar sua interferência nas propriedades químicas, físicas e térmicas dos filmes, bem como avaliar o efeito antioxidante dos filmes após o processamento.

2. Materiais e Métodos

Foram utilizados amido de mandioca (amilose $20,8 \pm 0,6$ %p/p, Indemil), poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT, Ecoflex®, BASF), glicerol (Dinâmica), ácido cítrico (Sigma Aldrich) e curcumina (Sigma Aldrich) para produção dos filmes. Para a análise da capacidade antioxidante pelo método de ABTS, usou-se ABTS (padrão trolox, Sigma Aldrich), álcool metílico (Neon) e persulfato de potássio (Neon) e, pelo método de DPPH, foi utilizado o radical DPPH (2,2-difenil-picrilhidrazil, Sigma-Aldrich).

2.1 Produção dos Filmes

Foi utilizada a metodologia descrita por Olivato et al. (2012). Os filmes foram produzidos no Laboratório de Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina em extrusora piloto mono-roscas marca BGM (modelo EL-25, Brasil) composta por uma rosca de 25 mm de diâmetro ($L/D=30$), motor 5 cv (70 RPM), bobinadeira automática, 4 zonas de aquecimento e um sistema de sopro interno e externo (diâmetro 150 e 300 mm), sendo que o sopro interno serve para formação do balão e o ar externo para resfriamento. Foram processados filmes seguindo as composições descritas na Tabela 1.

Tabela 1 – Formulações dos filmes de PBAT/TPS.

Formulação	Amido (g)	PBAT (g)	Glicerol (g)	Ácido Cítrico (g)	Curcumina (g)
BF	490	300	210	0,3	-
BFC1	490	300	210	0,3	5
BFC2	490	300	210	0,3	7,5

*BF- filme controle; BFC1- filme com 0,5% de curcumina; BFC2- filme com 0,75% de curcumina.

Inicialmente os componentes foram misturados manualmente e peletizados na mesma extrusora de elaboração dos filmes. Em seguida, os peletes foram triturados e reprocessados para formação dos filmes.

2.2 Obtenção do extrato e avaliação da atividade antioxidante

Para a extração dos compostos antioxidantes do filme, pesou-se 1 g de cada filme que foi colocado em um tubo falcon com 20 mL de etanol, homogeneizou-se

essa solução em um ultra-turrax a 12.000 rpm por vinte minutos, em seguida, a solução foi centrifugada a 6.000 rpm durante quinze minutos. Então, coletou-se o sobrenadante e armazenou-o em outro tubo falcon, enquanto que o resíduo foi reutilizado para a próxima extração, que seguiu o mesmo procedimento até que a coloração do sobrenadante tornou-se transparente (FREITAS, 2015).

Em seguida, a capacidade antioxidante foi avaliada pelo método de ABTS seguindo a metodologia descrita por Thaipong et al. (2006) e pelo método de DPPH conforme descrito por Brand-Williams, Cuvelier e Berset (1995), com algumas alterações.

2.3 Caracterização de Cor

As análises de cor foram realizadas em colorímetro Mini Scan Ez da Hunterlab, foram realizadas 10 medidas de cada filme em pontos aleatórios e foram analisados os parâmetros L* (luminosidade), a* (verde-vermelho) e b* (azul-amarelo) (SANTOS, 2014).

2.4 Solubilidade em Água dos filmes

A solubilidade foi obtida de acordo com Pizzoli et al. (2016) com algumas modificações. Foram preparadas amostras em triplicata (2 cm x 2 cm) de cada formulação. Inicialmente as amostras foram levadas à estufa a 60°C por 24 horas em cadinhos de alumínio. Em seguida, pesou-se a amostra (m_1 , g) e estas foram colocadas individualmente em béquers de vidro com 200 mL de água destilada, mantidos em banho a 25°C sob agitação por mais 24 horas. As amostras então foram retiradas da água e submetidas à secagem em estufa a 60°C por 24 horas. Então, as amostras foram pesadas individualmente (m_2 , g) e calculou-se a solubilidade em água para cada formulação através da Equação 1.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (1)$$

2.5 Caracterização Térmica

A caracterização térmica dos filmes foi feita utilizando-se um Calorímetro Diferencial de Varredura (DSC, Perkin Elmer, 4000). Cerca de 5 mg das amostras pré acondicionadas em dessecador contendo sílica, foram colocadas em painéis de

alumínio e as rampas de aquecimento foram realizadas entre 0 e 300°C, a razão de aquecimento de 20°C/min sob fluxo de nitrogênio gasoso (20 mL/min). As análises termogravimétricas foram realizadas em equipamento NETZSCH modelo TG 209 F3 Tarsus, com aproximadamente 10 mg de cada amostra, pesados em um cadinho de alumina e as rampas de aquecimento foram realizadas a partir de 20°C atingindo 710°C sob fluxo de nitrogênio (20 mL/min).

3. Resultados e Discussões

3.1 Avaliação da Atividade Antioxidante

Na Tabela 2 são apresentados os resultados obtidos na avaliação da ação antioxidante dos filmes pelo método de DPPH e ABTS.

Tabela 2 – Atividade antioxidante dos filmes pelo método de DPPH e ABTS.

Atividade Antioxidante ($\mu\text{mol}_{\text{ET}}/100\text{g}_{\text{filme}}$)			
Método	BF	BFC1	BFC2
DPPH	160,93 $\pm$ 15,65	1605,25 $\pm$ 48,13	2290,69 $\pm$ 52,10
ABTS	nd*	2815,77 $\pm$ 15,25	5287,58 $\pm$ 204,48

*Sendo nd - não detectado; BF: Filme controle (sem adição de curcumina) e BFC1: Filme com 0,5% de curcumina da massa total da formulação.

Por meio dos resultados de DPPH, é possível observar um aumento significativo ($p < 0,05$) na capacidade antioxidante dos filmes com a adição de curcumina (cerca de 10 e 14 vezes maior para os filmes com 0,5% de curcumina (BFC1) e com 0,75% de curcumina, respectivamente) quando comparada com o filme BF. No entanto, o filme controle apresentou uma pequena capacidade antioxidante provavelmente devido a presença de ácido cítrico na formulação (HRASI et al., 2000).

Os resultados do ensaio ABTS indicaram que a amostra de filme controle não apresentou atividade antioxidante frente ao radical ABTS, ao contrário do obtido em relação ao radical DPPH. Este resultado pode ser devido ao mecanismo de ação do ácido cítrico frente aos radicais. Já para os filmes adicionados de curcumina os resultados indicaram um aumento significativo ($p < 0,05$) na capacidade antioxidante dos filmes BFC1 e BFC2.

Estes resultados mostram que, mesmo com a alta temperatura em que a curcumina foi exposta (100°C) durante o processo de extrusão, sua atividade

antioxidante foi preservada. Resultados semelhantes foram obtidos por Rusig e Martins (1992), que ao verificar a estabilidade da curcumina em relação a temperatura observaram que até 100°C não existiu perda significativa, contudo aproximadamente 15,25% dos pigmentos começaram a se degradar na temperatura de 125°C.

3.2 Avaliação da Cor

Os parâmetros de cor resultantes apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre todas as amostras ($p < 0,05$), como mostrado na Tabela 3. A amostra controle apresentou uma aparência esbranquiçada, típica de blendas TPS/PBAT e o maior resultado de luminosidade ($L^*=79.31$). Conforme a quantidade de curcumina aumentou na formulação dos filmes detectou-se uma diminuição no parâmetro luminosidade, assim como um aumento do parâmetro b^* , que indica a tendência para o amarelo. No caso do parâmetro a^* uma tendência para o verde (valor negativo) foi observada para a amostra controle. Por outro lado, as amostras de filme com adição de curcumina apresentaram uma tendência para o vermelho (valores positivos).

Tabela 3 - Parâmetros da análise de cor dos filmes.

Parâmetro	BF	BFC1	BFC2
L^*	$79,31^c \pm 2,52$	$70,80^b \pm 4,24$	$63,99^a \pm 3,17$
a^*	$-3,96^a \pm 1,9$	$9,94^b \pm 2,78$	$14,32^c \pm 2,71$
b^*	$9,04^a \pm 3,46$	$64,46^b \pm 6,46$	$74,36^c \pm 5,22$

Média $\pm$ desvio padrão. ^{a,b}Letras minúsculas diferentes sobrescritas às médias na mesma linha indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey

3.3 Caracterização da Solubilidade em Água dos filmes

Os resultados para solubilidade estão apresentados na Tabela 4. As amostras BFC1 e BFC2 adicionadas de curcumina apresentaram maiores valores de solubilidade. Isto pode estar relacionado com a redução da reação de esterificação entre amido e ácido cítrico, ocasionada pela curcumina, uma vez que um amido com menor esterificação pode apresentar maior solubilidade (GARCIA et al., 2011).

Tabela 4 - Percentual de Solubilidade em água dos filmes BF, BFC1 e BFC2.

Formulação	Solubilidade(%)
BF	20,45 ^a ± 0,15
BFC1	24,14 ^b ± 0,28
BFC2	24,06 ^b ± 0,18

Média ± desvio padrão. ^{a,b}Letras minúsculas diferentes sobrescritas às médias na mesma coluna indicam diferença estatisticamente significativa ao nível de 5% pelo teste de Tukey.

3.4 Caracterização Térmica

Na Figura 1 estão apresentados os termogramas de DSC dos filmes produzidos e também da curcumina pura. É possível observar a presença da temperatura de fusão cristalina (T_m) relacionada com os segmentos de PBAT butileno adipato (BA) a 50°C, 49°C e 52°C para o controle (BF), BFC1 e BFC2 respectivamente (SELIGRA, 2016). A segunda T_m relacionada aos segmentos rígidos de butileno tereftalato (BT), observa-se com um ponto máximo em 90°C na amostra BF, e nas amostras BFC1 e BFC2, este ponto máximo está localizado a 84°C.

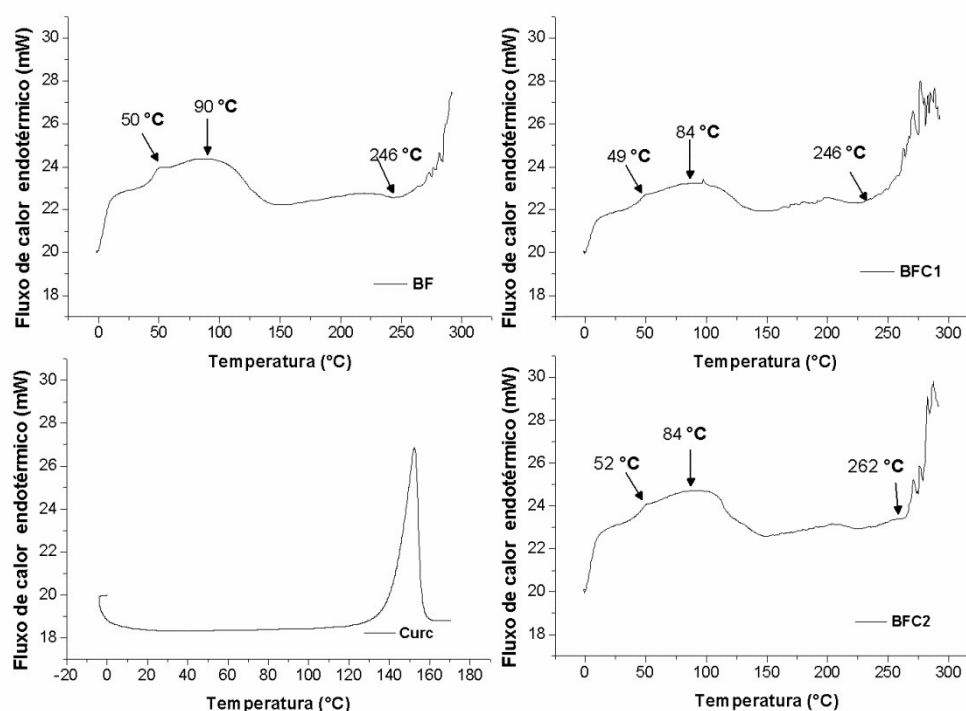


Figura 1 - Termogramas de DSC da curcumina, BF, BFC1 e BFC2.

Na Figura 2, são apresentados os resultados obtidos com as análises TGA (análise termogravimétrica) e DTG (termogravimetria derivada). A degradação do

filme ocorre em quatro etapas, sendo os dois primeiros picos relacionados à perda de umidade e a degradação do glicerol, o terceiro pico está relacionado à degradação do TPS e o quarto pico indica a degradação do PBAT (LENDVAI et al., 2017). De acordo com Liu et al. 2013, a degradação térmica do amido varia entre 160 a 380°C dependendo da sua origem botânica e em relação a proporção de amilose e amilopectina. Com isso, foi possível relacionar na Tabela 5 que a temperatura máxima dos picos de degradação de TPS encontrou-se nesse intervalo. A temperatura de início da degradação de TPS é maior para as amostras BF e BFC1, em seguida, BFC2, por outro lado a perda de peso associada à degradação de TPS é maior para a amostra de BFC2. Esses resultados podem ser consequência da maior estabilidade à degradação térmica do amido reticulado (KAEWTATIP; THONGMEE, 2013).

O PBAT apresenta degradação térmica na faixa de 400°C (SELIGRA et al., 2016) e os resultados apresentados na Tabela 5 e na Figura 2 estão de acordo com a literatura. Uma temperatura de degradação de início ligeiramente inferior de PBAT foi detectada para a amostra de BF.

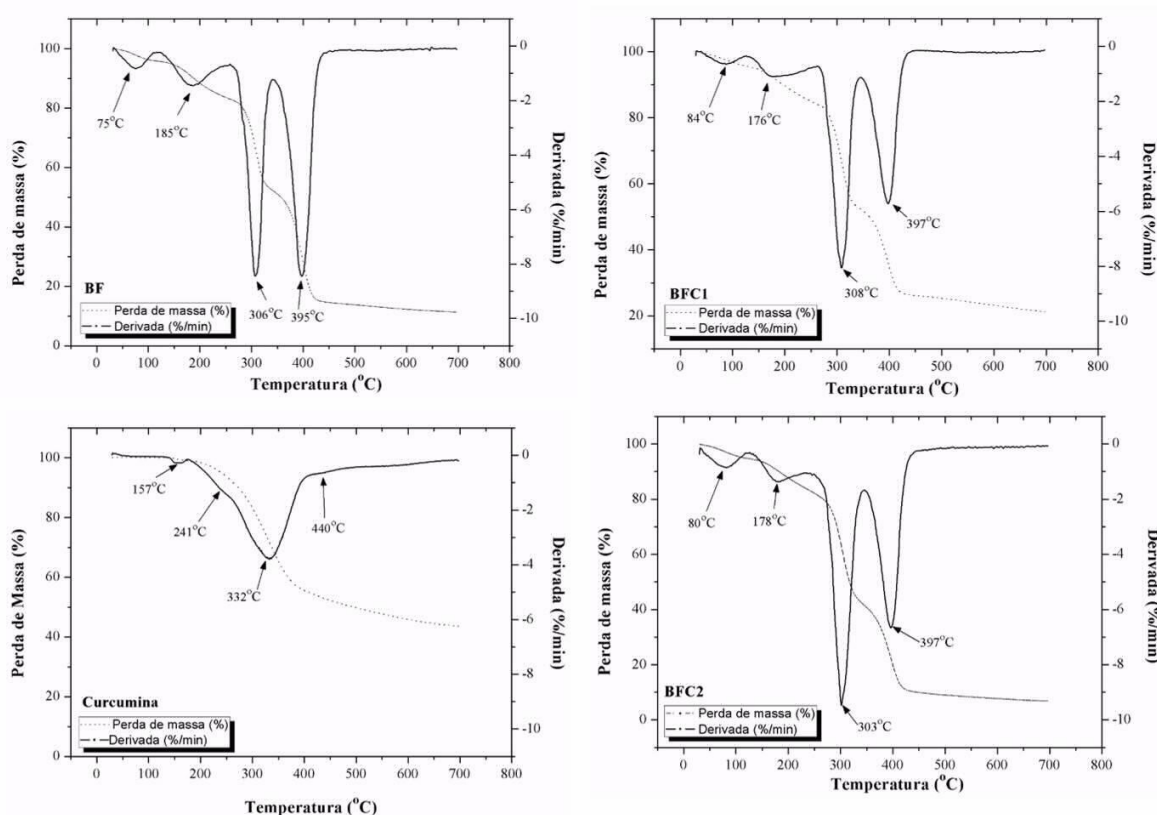


Figura 12 - Termogramas de TGA/DTG dos filmes (BF, BFC1 e BFC2) e da curcuma.

Tabela 5 - Temperaturas iniciais e máximas relacionadas aos picos de degradação térmica do TPS e PBAT; perda de massa associada ao pico de degradação de cada polímero.

Formulação	T _{TPS} inicial (°C)	T _{TPS} max (°C)	T _{PBAT} Inicial (°C)	T _{PBAT} Max (°C)	Perda de massa na degradação (%)	
					TPS	PBAT
BF	260	306	341	395	31,0	36,7
BFC1	261	308	344	397	30,0	31,0
BFC2	241	300	346	397	42,4	31,2

4. Conclusões

Foi possível produzir filmes com boa capacidade de hidrólise, característica importante para garantir a biodegradabilidade, pelo método de extrusão por sopro com duas concentrações de curcumina (0,5 e 0,75%). O filme produzido apresentou propriedades antioxidantes, demonstrando que a curcumina se manteve estável mesmo depois de ser submetida a alta de temperatura do processo de extrusão. Ao avaliar a cor dos filmes foi observado que a curcumina proporcionou coloração amarelada aos filmes conforme suas características. Quanto às análises térmicas a temperatura de fusão cristalina (T_m) do segmento de butileno tereftalato (BT) foi menor para as amostras contendo curcumina.

5. Referências

- BALDINO, L. et al. Biodegradable membranes loaded with curcumin to be used as engineered independent devices in active packaging. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**. n. 71, p. 518-526, 2017.
- BRAND-WILLIAMS, W.; CUVELIER, M.E.; BERSET, C. Use of Free Radical Method to Evaluate Antioxidant Activity. **Lebensm Wiss u Technol.**, p.25-30, 1995.
- BRITO, R. M. **Elaboração e caracterização de filmes a base de amido, gelatina, glicerol e óleo essencial**. 39 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Londrina, 2013.
- FONSECA, C. C. **Produção e utilização do biopolímero poli(hidroxibutirano) (PHB) em embalagens alimentícias**. 64 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Engenharia Bioquímica. Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo. Lorena, 2014.

- 229 FREITAS, D.B.T. **Produção e caracterização de filmes de zeína adicionados de casca e extrato**
230 **da casca de pinhão**. 2015. 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de
231 Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2015.
- 232 GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Citric acid as multifunctional agente in blowing
233 filmas of starch/PBAT. **Quim. Nova**. v. 34, p. 1507-1510, 2011.
- 234 HRASI, A.R.; HADOLIN, M.; KNEZ, Z.; BAUMAN, D. Comparasion of antioxidative and synergistic
235 effects of rosemary extract with α -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food**
236 **Chemistry**, p. 229-233, Elsevier, 2000.
- 237 KAEWTATIP, K.; THONGMEE, J. The effects of cross-linked starch on the properties of thermoplastic
238 starch. **Materials and Design**. v.45, p.586-589, 2013.
- 239 LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate-reinforced
240 blends of thermoplasticstarch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate**
241 **Polymers**. v.173, p. 566-572, 2017.
- 242 LIU, X.; WANG, Y.; YU, L.; TONG, Z.; CHEN, L.; LIU, H.; LI, X. Thermal degradation and stability of
243 starch under different processing conditions. **Starch Journal**. v.65, p. 48-60, 2013.
- 244 MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e
245 potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, Londrina, v. 31, p. 137-156, 2010.
- 246 MUSSO, Y. S.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Smart edible films based on gelatin and curcumin. **Food**
247 **Hydrocolloids**. v.66, p. 8-15, 2017.
- 248 OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L.A. Citric acid and
249 maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butyleneadipate-co-terephthalate) blends by one-
250 step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, p.2614-2618, 2012.
- 251 PIZZOLI, A.P.D.O.; MARCHIORE, N. G.; SOUZA, S. J.; SANTOS, P. D. F.; GONÇALVES, O. H.;
252 YAMASHITA, F.; BRACHT, L.; SHIRAI, M. A.; LEIMANN, F. V. Antimicrobial PLA/TPS/gelatin sheets
253 with enzymatically crosslinked surface containing silver nanoparticles. **J. APPL. POLYM. SCI**. 2016.
- 254 RUSIG, O.; MARTINS, M.C. Efeito da temperatura, do pH e da luz sobre extratos de oleorresina de
255 cúrcuma (*Curcuma longa* L.) e curcumina. **Revista Brasileira de Corantes Naturais**, v.1, n.1, p.158-
256 164, 1992.
- 257 SANTOS, A. F. **Produção de filmes ativos a base de amido e zeólita modificada com prata**. 42 p.
258 Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Tecnologia de Alimentos.
259 Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Campo Mourão, 2014.
- 260 SELIGRA, P. G.; MOURA, L. E.; FAMA, L.; DRUZIAN, J. I.; GOYANES, S. Influence of incorporation of
261 starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polym Int**. v. 65, p. 938-945, 2016.
- 262 SILVA, A.C.D.; SANTOS, P.D.D.F.; PALAZZI, N.C.; LEIMANN, F.V.; FUCHS, R.H.B.; BRACHT, L.;
263 GONÇALVES, O.H. Production and characterization of curcumin microcrystals and evaluation of the
264 antimicrobial and sensory aspects in minimally processed carrots. **Food & Function**, 2017.
- 265 THAIPONG, K.; BOONPRAKOB, U.; CROSBY, K.; CISNEROS-ZEVALLOS, L.; BYRNE, D.H.
266 Comparasion of ABTS, DPPH, FRAP, and ORAC assays for estimating antioxidant activity from guava
267 fruit extracts. **Journal of Food Composition and Analysis**, p.669-675, Elsevier, 2006.

268

