

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
CÂMPUS MEDIANEIRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS

NAIARA MÜCKE

**EMBALAGEM ATIVA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/POLI(BUTILENO ADIPATO-  
CO-TEREFTALATO) COM INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA SOLÚVEL EM  
ÁGUA**

DISSERTAÇÃO

MEDIANEIRA  
2020

NAIARA MÜCKE

**EMBALAGEM ATIVA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/POLI(BUTILENO ADIPATO-  
CO-TEREFTALATO) COM INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA SOLÚVEL EM  
ÁGUA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Câmpus Medianeira/Campo Mourão, como parte dos pré-requisitos para obtenção do título de mestre em Tecnologia de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fernanda Vitória Leimann

Coorientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Aziza Kamal Genena

MEDIANEIRA

2020

---

### **Dados Internacionais de Catalogação na Publicação**

---

Mücke, Naiara

Embalagem ativa de amido termoplástico/poli (butileno adipato-co-tereftalato) com incorporação de curcumina solúvel em água / Naiara Mücke. – Medianeira, 2020.  
1 arquivo de texto (47 f): PDF ; 1.145 KB.

Orientadora: Fernanda Vitória Leimann

Coorientadora: Aziza Kamal Genena

Dissertação (Mestrado) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Medianeira, 2020.

1. Biopolímeros. 2. Alimentos - Embalagens. 3. Tecnologia de Alimentos – Dissertações. I. Leimann, Fernanda Vitória, orient. II. Genena, Aziza Kamal, coorient. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos. IV. Título.

---

### **Biblioteca da UTFPR - Câmpus Medianeira**

Bibliotecária/Documentalista:

Marci Lucia Nicodem Fischborn – CRB-9/1219



## TERMO DE APROVAÇÃO

### **EMBALAGEM ATIVA DE AMIDO TERMOPLÁSTICO/POLI(BUTILENO ADIPATO-CO-TEREFTALATO) COM INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA SOLÚVEL EM ÁGUA**

Por

**NAIARA MÜCKE**

Essa dissertação foi apresentada às 8 horas e 30 minutos, do dia 04 de agosto de 2020, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Alimentos, Linha de Pesquisa Processos Tecnológicos Na Indústria De Alimentos, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos - PPGTA, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. O(A) candidato(a) foi arguido(a) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

---

Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann (Orientadora – UTFPR-CM, PPGTA)

---

Profa. Dra. Cristiane Canan (Membro Interno – UTFPR-MD, PPGTA)

---

Profa. Dra. Ana Paula Stafussa (Membro Externo – UEM)

\* A via original com as assinaturas encontra-se na secretaria do programa.

## AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo primeiramente a Deus. Acredito que em todos os momentos de fraquezas, angústias, dúvidas e incertezas ele esteve e está me guiando.

Agradeço a duas pessoas muito especiais, meu marido Marcelo, pela compreensão, incentivo e carinho, toda ajuda e os cuidados que teve com a nossa filhinha. E a minha filha Lívia, por todas as vezes em pensar em desistir olhar para ela e ver em seus olhinhos que tudo vale a pena. Amo muito vocês.

A minha família, mãe, pai e em especial minha irmã Naieli pela força e autoestima a mim dadas.

A minha orientadora Dr<sup>a</sup>. Fernanda Vitória Leimann. Obrigada pelos ensinamentos compartilhados e paciência, mesmo que de longe sempre conseguiu me conduzir da melhor maneira possível, grande admiração e carinho por sua história de vida e mulher que é. A minha co-orientadora Dr<sup>a</sup>. Aziza Kamal Genena pela ajuda ao longo dessa jornada.

A professora Dr<sup>a</sup>. Rosana Buzanello por todo auxílio e conhecimento repassados, muita admiração por você.

A instituição de ensino UTFPR e a todo corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos pela oportunidade de aprendizado e a realização de um grande sonho. A Universidade Estadual de Londrina pela colaboração e parceria para que esse trabalho fosse realizado.

Ao longo desse período muitas pessoas passaram por minha vida, deixando marcas e lições para toda ela, proporcionando-me alegrias, conhecimento e crescimento pessoal. Neste momento gostaria de agradecê-las, pois, de alguma forma, contribuíram para a conclusão desta etapa.

A todos aqueles que de alguma forma estiveram e estarão próximos de mim, fazendo esta vida valer cada vez mais a pena.

MÜCKE, N. **Embalagem ativa de amido termoplástico/poli(butileno adipato-co-tereftalato) com incorporação de curcumina solúvel em água.** 47f. 2020. Dissertação de Mestrado. (Mestrado em Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2020.

## RESUMO

A técnica de extrusão reativa tem se mostrado eficiente na incorporação de compostos bioativos para a aplicação em filmes com propriedades ativas. A curcumina apresenta reconhecido potencial antioxidante e antimicrobiano e sua aplicação em embalagens ativas tem sido investigada. Entretanto, devido à sua insolubilidade em água, o que compromete a sua aplicabilidade e ação efetiva, a utilização de formas comerciais de curcumina solúvel em água (curcumina encapsulada em polímeros hidrofílicos) tem sido reportada. A influência da presença da curcumina modificada (sua forma solúvel em água - WSC, do inglês *water soluble curcumin*) nas propriedades de materiais produzidos por extrusão reativa ainda não foi estudada. O efeito da aplicação da curcumina em sua forma original (caráter hidrofóbico) em materiais poliméricos compostos por blendas de TPS (*thermoplastic starch*) e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) já foi estudada. Neste caso foi observada redução na reação de esterificação do amido durante a extrusão, o que prejudica sua compatibilidade com o PBAT e conseqüentemente as propriedades mecânicas do material, em função da presença da curcumina. Além disso, quando aplicado o material em contato com óleo de chia, houve migração da curcumina para o mesmo devido seu caráter hidrofóbico, alterando as propriedades sensoriais do produto embalado, levando o óleo a adquirir coloração amarela. Assim, o objetivo desse estudo foi produzir e caracterizar filmes antioxidantes compostos por uma blenda de amido termoplástico (TPS) e PBAT, adicionado de curcumina solúvel em água comercial WSC (0,05% - NC1 e 0,5% - NC2, % em relação à massa total de formulação), comparando-os com o controle (NC, sem adição de curcumina). Os filmes foram produzidos por extrusão reativa com amido, PBAT, glicerol e ácido cítrico, adicionados de curcumina (NC1 e NC2) e comparados ao controle (NC). Foram caracterizados em termos de medida instrumental de cor, opacidade, propriedades mecânicas, umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água (PVA), morfologia, cristalinidade por difração de raio-X, espectroscopia de infravermelho (FTIR-ATR) e análises termogravimétricas. A incorporação de curcumina resultou em menor luminosidade, maior tonalidade amarelada-esverdeada, porém, não afetou a opacidade dos filmes. As propriedades mecânicas avaliadas demonstram que os filmes não diferiram significativamente ( $p > 0,05$ ) em termos de resistência à tração em função da adição de WSC. Porém a adição de WSC na menor concentração (NC1 0,05%) levou à uma redução na elongação quando comparado ao controle, em contrapartida a formulação NC2 (0,5%) resultou em filmes com maior percentual de elongação e menor valor de módulo de Young, indicando maior flexibilidade e menor rigidez do que as demais. A formulação NC2 também exibiu morfologia mais compacta (indicativo de melhor compatibilização entre os componentes) e menor cristalinidade do que as demais formulações de filmes, corroborando os resultados supracitados, indicando um efeito plastificante causado

pela WSC na concentração de 0,5%. Contudo, o aumento da concentração de curcumina, resultou em um aumento da solubilidade e da PVA dos filmes em comparação ao controle, devido ao caráter hidrofílico da WSC, além de representar um indicativo de menor esterificação e reticulação do amido pelo ácido cítrico na extrusão reativa. A análise de FTIR-ATR confirmou a presença de ligações éster, indicando que o processo de esterificação foi alcançado, porém em menor intensidade nas amostras NC2, confirmando o que foi observado nas análises de solubilidade e PVA. As análises termogravimétricas permitiram identificar de três a quatro eventos térmicos no processo de degradação dos filmes, sendo as maiores perdas de massa associadas a degradação de TPS e de PBAT.

**Palavras-chave:** Extrusão Reativa. Blendas poliméricas. Biopolímeros. Compatibilização.

MÜCKE, N. **Thermoplastic starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) active packaging incorporated with water soluble curcumin**. 47p. 2020. Master thesis. (Master in Food Technology) – Post Graduation Program in Food Technology, Federal University of Technology. Medianeira, 2020.

## ABSTRACT

The reactive extrusion technique has been shown to be efficient in the incorporation of bioactive compounds for application in films with active properties. Curcumin presents recognized antioxidant and antimicrobial potential and its application in active packaging has been investigated. However, due to its insolubility in water which compromises its applicability and effective action, the use of commercial forms of water-soluble curcumin (curcumin encapsulated in hydrophilic polymers) has been reported. The influence of the presence of modified curcumin (its water-soluble form - WSC, from English water-soluble curcumin) on the properties of materials produced by reactive extrusion has not been studied yet. The effect of curcumin application in its original form (hydrophobic character) in polymeric materials composed of blends of TPS (thermoplastic starch) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) has already been studied. In this case, a reduction in the starch esterification reaction was observed during extrusion which impairs its compatibility with PBAT and consequently the mechanical properties of the material, depending on the presence of curcumin. Furthermore, when the material was applied in contact with chia oil curcumin migrated to it due to its hydrophobic character changing the sensory properties of the packaged product causing the oil to acquire yellow color. Thus, the objective of this study was to produce and characterize antioxidant films composed of a blend of thermoplastic starch (TPS) and PBAT added with commercial water-soluble curcumin WSC (0.05% - NC1 and 0.5% - NC2, % in relation to the total formulation mass) comparing them with the control (NC, without adding curcumin). The films were produced by reactive extrusion with starch, PBAT, glycerol and citric acid, added with curcumin (NC1 and NC2) and compared to the control (NC). They were characterized in terms of instrumental measurement of color, opacity, mechanical properties, humidity, solubility, water vapor permeability (WVP), morphology, crystallinity by X-ray diffraction, infrared spectroscopy (FTIR-ATR) and thermogravimetric analyzes. The incorporation of curcumin resulted in lower luminosity, greater yellowish-greenish tonality, however, did not affect the opacity of the films. The mechanical properties evaluated demonstrate that the films did not differ significantly ( $p > 0.05$ ) in terms of resistance to changes in the WSC addition functions. However, the addition of WSC in the lowest concentration (NC1 0.05%) led to a reduction in elongation when compared to the control in contrast the NC2 formulation (0.5%) resulted in films with a higher percentage of elongation and a lower module value Young's indicating greater flexibility and less rigidity than the others. The NC2 formulation also exhibited more compact morphology (indicative of better compatibility between the components) and less crystallinity than the other film formulations corroborating the aforementioned results indicating a plasticizer effect caused by the WSC at 0.5% concentration. However, the increase in curcumin concentration resulted in an increase in the solubility and WVP of the films compared to the control due to the hydrophilic character of the WSC in addition to representing an indication of less esterification and reticulation of starch by



citric acid in the reactive extrusion. The FTIR-ATR analysis confirmed the presence of ester bonds indicating that the esterification process was achieved but to a lesser extent in the NC2 samples confirming what was observed in the solubility and WVP analyzes. Thermogravimetric analyzes allowed the identification of three to four thermal events in the degradation process of the films, with the greatest mass losses associated with degradation of TPS and PBAT.

**Keywords:** Reactive Extrusion. Polymeric blends. Biopolymers. Compatibility.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1-</b> Estrutura química da curcumina .....	21
<b>Figura 2-</b> Esquema representativo do processo de extrusão e sopro.....	23
<b>Figura 3-</b> Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) .....	24
<b>Figura 4-</b> Representação da desidratação do ácido cítrico e reação com amido.....	25
<b>Figura 5-</b> Etapas de elaboração dos filmes. 1- Formação dos perfis cilíndricos; 2- Pelletização dos perfis cilíndricos; 3- Balão formado durante a extrusão-sopro.....	27
<b>Figura 6-</b> Imagens dos filmes elaborados: NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) .....	31
<b>Figura 7-</b> Imagens de MEV das superfícies dos filmes: a) NC (controle, 0% de curcumina), b) NC1 (0,05% de curcumina), c) NC2 (0,5% de curcumina). Magnificação de 800x .....	34
<b>Figura 8-</b> Imagens de fratura das superfícies dos filmes: a) NC (controle, 0% de curcumina), b) NC1 (0,05% de curcumina), c) NC2 (0,5% de curcumina). Magnificação de 800x .....	35
<b>Figura 9-</b> Difrátogramas de raio-X dos filmes NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina) .....	36
<b>Figura 10-</b> Espectros FTIR-ATR das amostras de filmes NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina) e da curcumina solúvel em água pura (WSC), de 2000 a 650 $\text{cm}^{-1}$ .....	37
<b>Figura 11-</b> Curvas termogravimétricas (TG, linhas em preto) e suas derivadas correspondentes (DTG, em cinza) para amostras de filmes NC (controle, 0% de WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) e da curcumina solúvel em água pura (WSC) .....	39

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1-</b> Formulações para a produção dos filmes de TPS/PBAT, com e sem adição de curcumina .....	26
<b>Tabela 2-</b> Resultados da medida instrumental de cor e de opacidade das formulações de filmes em função da concentração de curcumina: NC (controle, 0% de WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) .....	31
<b>Tabela 3-</b> Propriedades mecânicas dos filmes: NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina) .....	32
<b>Tabela 4-</b> Resultados obtidos para umidade (U%), solubilidade (SOL%) e permeação ao vapor d'água (PVA) dos filmes NC (controle, 0% de WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) .....	33
<b>Tabela 5-</b> Temperaturas de degradação do TPS e PBAT (picos de início e de máximo) e perda de massa (%) dos picos de degradação de TPS e PBAT .....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BHA - 2,3-terc-butil-4-hidroxianisol

BHT - 2,6-diterc-butil-p-creso

CA - Ácido cítrico

DTG - Curvas derivadas correspondentes

FTIR-ATR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier com o uso da técnica de Refletância Total Atenuada

MA - Anidrido maleico

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NC - Formulação do filme controle

NC1 - Formulação com 0,05% de curcumina

NC2 - Formulação com 0,5% de curcumina

PBAT - Poli(butileno adipato-co-tereftalato)

PVA - Permeabilidade ao vapor de água

TG - Curvas termogravimétricas

TGA - Análise Termogravimétrica

TPS - Amido Termoplástico (*Thermoplastic Starch*)

WSC - Curcumina solúvel em água

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>19</b>
3.1 PAPEL DAS EMBALAGENS ATIVAS NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE ALIMENTOS .....	19
3.2 CURCUMINA SOLÚVEL EM ÁGUA (WSC) .....	20
3.3 EXTRUSÃO REATIVA .....	22
3.4 BLENDAS DE TPS/PBAT PRODUZIDAS POR EXTRUSÃO REATIVA .....	23
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>26</b>
4.1 MATERIAIS .....	26
4.2 MÉTODOS .....	26
4.2.1 PRODUÇÃO DOS FILMES .....	26
4.2.2 MEDIDA INSTRUMENTAL DE COR E OPACIDADE DOS FILMES .....	27
4.2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	28
4.2.4 UMIDADE E SOLUBILIDADE .....	28
4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) .....	29
4.2.6 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X .....	29
4.2.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS .....	29
4.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR) .....	29
4.2.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	30
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>31</b>
5.1 MEDIDA INSTRUMENTAL DE COR E OPACIDADE DOS FILMES .....	31
5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	32

5.3 UMIDADE, SOLUBILIDADE, E PERMEAÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA .....	33
5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	34
5.5 CRISTALINIDADE POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	35
5.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER EM MODO DE REFLETÂNCIA ATENUADA (FTIR-ATR) .....	37
5.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS.....	38
<b>6 CONCLUSÃO .....</b>	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>42</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Muitos produtos alimentícios podem sofrer deterioração durante o transporte e armazenamento devido a reações oxidativas que causam sabores rançosos, perda de nutrientes e descoloração (ROMAN; DECKER; GODDARD, 2015). A embalagem ativa é uma estratégia inovadora na prevenção da oxidação lipídica (TIAN; DECKER; GODDARD, 2013), cuja principal vantagem é de poder fornecer liberação prolongada de antioxidantes durante o armazenamento (GÓMEZ-ESTACA et al., 2014).

As embalagens ativas, têm sido produzidas utilizando diferentes materiais poliméricos. Com o aumento das preocupações ambientais devido à não biodegradabilidade da maioria dos polímeros comerciais, tais como polietileno, polipropileno e poliestireno, há um interesse crescente na busca por polímeros mais favoráveis ao meio ambiente (SHAHLARI; LEE, 2012). Existe um forte interesse por polímeros de base biológica e ou biodegradáveis. Dentre os materiais biodegradáveis de base biológica, o amido termoplástico (TPS) é um material promissor. O amido é uma matéria-prima de baixo custo, de disponibilidade anual, extraída de uma ampla variedade de plantas, e pode ser plastificado para termoplásticos produzindo o amido (TPS) permitindo assim o processamento por fusão (CHEN; EVANS, 2005). O amido é uma mistura de dois polissacarídeos, amilose e amilopectina, que podem ser obtidos de várias plantas ou vegetais, como milho, trigo, batata, ervilha, mandioca, dentre outros. A relação amilose/amilopectina muda de cultura para cultura. Um aumento no teor de amilose geralmente resulta em maior viscosidade e comportamento de fluxo mais elástico no estado fundido (DELLA VALLE; VERGNES; LOURDIN, 2007).

Outro polímero biodegradável que vem despertando grande interesse é o poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), que é um copoliéster alifático/aromático completamente biodegradável, derivado do petróleo, que exhibe alta elasticidade, desgaste e resistência à fratura (SHAHLARI; LEE, 2012). Juntamente com o TPS, o PBAT é uma opção para preparação de embalagens ativas, visando reduzir custos.

Devido à hidrofiliabilidade do amido e à hidrofobicidade do PBAT, o desafio em seu uso combinado é a fraca adesão interfacial entre eles. Para melhorar a adesão interfacial deficiente entre os dois componentes, têm sido utilizados compatibilizadores, sendo o ácido cítrico o mais empregado (GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2012). Os ácidos carboxílicos, como os ácidos cítrico e esteárico,

possuem um grupo polar (COOH) que pode reagir com o grupo hidroxila do amido por meio de forças de ligação secundárias, diminuindo a hidroflicidade do amido e aumentando a compatibilidade com PBAT (GARCIA et al., 2014; MARTINS; SANTANA, 2016).

Para a produção de embalagens ativas diversos compostos com atividade antioxidante conhecida já foram incorporados a materiais poliméricos. A curcumina é um composto fitoquímico de cor amarelo-alaranjada extraída do rizoma do açafrão (*Curcuma longa* L.), e apresenta inúmeras propriedades terapêuticas e medicinais, tais como, atividade antioxidante, antiprotozoário, atividades anti-tumorais e anti-inflamatórias (AGGARWAL; HARIKUMAR, 2009; TUBA; ILHAMI, 2008). Devido ao seu caráter hidrofóbico em seu estado natural, a encapsulação da curcumina em matrizes poliméricas hidrofílicas vem sendo reportada na literatura utilizando, por exemplo, polivinilpirrolidona (ALMEIDA et al., 2018), poli(L-ácido láctico) (SILVA-BUZANELLO et al., 2015), acetato de celulose (WAN et al., 2012), poloxamer (SEO et al., 2012), dentre outros. Com a encapsulação da curcumina em matrizes hidrofílicas, sua aplicação pode ser estendida à meios que antes não eram viáveis, aproveitando-se sua função de corante, bem como, de composto bioativo (ALMEIDA et al., 2018). Atualmente podem ser encontradas formulações comerciais de curcumina encapsulada, como das empresas AVA Plant (2020), Neelikon (2020), IFC solutions (2020), etc. visando aplicação como corante natural para alimentos hidrofílicos.

Quanto à aplicação da curcumina em filmes para embalagens ativas, na maior parte dos estudos utiliza-se a técnica de *film casting*. Tal técnica se limita mais a testes de bancada ou para recobrimento comestível em frutas ou outros alimentos (OTONI et al., 2017). Campos et al. (2019) aplicou curcumina purificada (na sua forma hidrofóbica) em filmes de TPS/PBAT produzidos por extrusão reativa seguida de sopro, obtendo filmes com atividade antioxidante e antimicrobiana. A extrusão é uma operação versátil e de baixo custo que converte energia mecânica em energia térmica, utilizada no processamento de materiais poliméricos (SCAPIM, 2009). Esse processo consiste em um aquecimento contínuo para misturar, plasticizar e gelatinizar o amido, dando origem a novas estruturas (CARVALHO et al., 2012). A extrusão de filmes biodegradáveis tende a aumentar seu potencial de comercialização, oferecendo várias vantagens em relação à técnica de *film casting* (HERNANDEZ-IZQUIERDO; KROCHTA, 2008).



Os resultados do estudo realizado por Campos et al. (2019) demonstraram que a curcumina, aplicada em sua forma hidrofóbica modificou as propriedades mecânicas, além das características de hidrofiliidade dos filmes devido à redução da esterificação do amido e conseqüente diminuição da compatibilidade entre o TPS e o PBAT. Um dos problemas relatados pelos autores foi de que ao avaliar a aplicação dos filmes como embalagem ativa para óleo de chia, ocorria a migração da curcumina para o óleo, havendo assim alteração da cor do mesmo para amarelo, o que poderia provocar rejeição do consumidor em comprar tal produto. Dessa forma a utilização de curcumina solúvel em água, modificada por encapsulação em polímeros hidrofílicos, disponíveis comercialmente pode ser uma alternativa para tais problemas.

Diante deste contexto, esse trabalho tem como objetivo produzir filmes adicionados de curcumina encapsulada (sua forma solúvel em água, WSC), que possui menor custo do que a curcumina purificada possibilitando viabilidade comercial, assim como espera-se evitar a sua migração para alimentos hidrofóbicos em uma futura aplicação.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Determinar o efeito da adição de curcumina solúvel em água nas características de embalagens ativas de TPS/PBAT produzidas por extrusão reativa.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir filmes ativos de TPS/PBAT por extrusão reativa adicionados de curcumina a 0,05% (NC1) e 0,5% (NC2), bem como controle (sem curcumina) (NC);
- Determinar cor e opacidade dos filmes;
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos filmes por meio do ensaio de tração (resistência máxima á tração (MPa), módulo de elasticidade ou de Young (MPa) e alongação na ruptura (%);
- Determinar o grau de cristalinidade dos filmes;
- Identificar a interação entre os componentes e extensão da esterificação do amido pela extrusão reativa por meio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR) e as propriedades térmicas dos filmes por análises termogravimétricas;
- Avaliar a umidade, solubilidade e permeação ao vapor d'água (gravimetria), bem como a microestrutura dos filmes produzidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PAPEL DAS EMBALAGENS ATIVAS NA DEGRADAÇÃO OXIDATIVA DE ALIMENTOS

A degradação oxidativa é um fator limitante fundamental no prazo de validade de muitos produtos alimentícios, bem como, suplementos nutricionais. Os produtos de oxidação primária são hidroperóxidos que, juntamente com seus produtos de degradação (aldeídos, cetonas), têm consequências nutricionais e organolépticas negativas, como sabores e odores indesejáveis (*off-flavor*), descoloração e, finalmente, redução do prazo de validade de alimentos gordurosos (DASTGERDI; GOLLI; KADIVAR, 2016).

Os óleos vegetais são exemplos de alimentos em que a estabilidade oxidativa é um parâmetro fundamental a ser monitorado, pois indica a qualidade, a vida útil e as mudanças estruturais causadas por fatores intrínsecos e extrínsecos (SOUSA et al., 2017). No entanto, a suscetibilidade de ácidos graxos insaturados à oxidação representa um grande desafio em sua aplicação, uma vez que a oxidação lipídica leva à formação de radicais livres e compostos voláteis, resultando em sabor indesejável nos produtos alimentícios (PEGG, 2005).

Para a preservação de produtos embalados, que contém ingredientes sensíveis à oxidação, como os óleos vegetais, são propostas diversas técnicas, sendo que a adição direta de antioxidantes é muito utilizada. Contudo, uma outra estratégia possível seria o uso de uma embalagem ativa antioxidante, com a incorporação de um antioxidante em um material de embalagem, melhorando, desta forma, a conservação dos alimentos (ROBERTSON, 2006; SILVA-LEYTON et al., 2019).

Os antioxidantes sintéticos, tais como BHA (2,3-terc-butil-4-hidroxianisol) e BHT (2,6-diterc-butil-p-creso), têm sido amplamente utilizados na preservação de alimentos, devido ao seu baixo custo e estabilidade, ademais, são aditivos reconhecidos como seguros (GRAS, do inglês *Generally Recognized as Safe*). Entretanto, os efeitos prejudiciais do uso de antioxidantes sintéticos têm sido relatados, dentre os quais destaca-se seu efeito no sistema endócrino, bem como, desenvolvimento de reações alérgicas e efeito mutagênico (CACHO et al., 2016; HAM et al., 2020). Assim, estudos envolvendo o desenvolvimento de embalagens de alimentos com a incorporação de antioxidantes obtidos a partir de fontes naturais

apresenta-se como uma alternativa viável para a redução e/ou substituição do uso de antioxidantes sintéticos. Antioxidantes incorporados nas embalagens podem migrar de forma controlada para o alimento ou agir na interface, reduzindo assim a quantidade de aditivos químicos utilizados diretamente na formulação dos alimentos (CIANNAMEA; STEFANI; RUSECKAITE, 2016). Além da proposta protetiva associada ao uso de filmes biodegradáveis com a incorporação de compostos antioxidantes, observa-se a exigência por parte dos consumidores de materiais de embalagem provenientes de fontes naturais, potencialmente biodegradáveis e recicláveis (CHA; CHINNAN, 2004; LÓPEZ-RUBIO et al., 2004).

Portanto, é evidente que o interesse em sistemas de embalagens ativas para alimentos, nos quais a matriz polimérica tem baixo impacto ambiental, está crescendo significativamente (JIN; ZHANG, 2008). Uma consideração importante no desenvolvimento de revestimentos para aplicações de embalagem ativa é considerar a toxicidade e o potencial de aprovação regulamentar não apenas do agente ativo, mas de quaisquer moléculas de ligação ou de reticuladores que possam ser empregados (LOPEZ-RUBIO; GAVARA; LAGARON, 2006).

Qualquer incorporação de componentes em filmes e revestimentos pode influenciar as características e propriedades do próprio filme e também dos alimentos embalados. Portanto, antes de adicionar antioxidantes a filmes e revestimentos, é necessário avaliar antes de tudo sua capacidade antioxidante, mas também como eles influenciam as propriedades do material de embalagem e características do produto alimentar. Outro fator que requer um exame mais aprofundado é a estabilidade dos antioxidantes durante o armazenamento do filme, sua liberação durante o armazenamento dos alimentos embalados e a influência sobre propriedades sensoriais dos alimentos, um fator importante na decisão de aplicação industrial (GANIARI; CHOULITOU DI; OREOPOULOU, 2017).

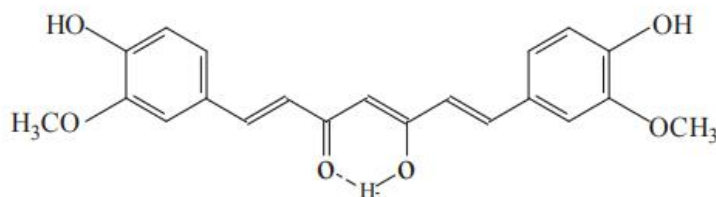
### 3.2 CURCUMINA SOLÚVEL EM ÁGUA (WSC)

A curcumina (1,7-bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-hepta-1,6-dieno-3,5-diona) principal composto presente na cúrcuma, é um forte antioxidante capaz de inibir a peroxidação lipídica e também demonstra a atividade de remoção de radicais livres tanto *in vitro* como *in vivo* (MOHAJERI; REZAEI; SAHEBKAR, 2017).

Na Figura 1 a estrutura química da curcumina pode ser observada.

**Figura 1-** Estrutura química da curcumina.

**Fonte:** Volp, Renhe e Stringueta (2009).



A curcumina caracteriza-se como uma estrutura polifenólica, de baixa massa molar, isolada a partir do rizoma do açafrão (*Curcuma longa* L.). Trata-se de uma molécula lipofílica com inúmeros grupos fenólicos e duplas ligações conjugadas, o que lhe confere propriedades antioxidantes. Os benefícios potenciais de sua aplicação tem sido amplamente reportados na literatura, dentre os quais, a sua baixa toxicidade intrínseca e a variedade de efeitos terapêuticos, os quais podem ser citados a atividade antioxidante, antimicrobiana e anti-inflamatória, bem como, propriedades antitumorais, atividade hepato e nefroprotetora, efeito sobre células imunológicas, dentre outros benefícios (AGGARWAL; KUMAR; BHARTI, 2003; MAHESHWARI et al., 2006; AGGARWAL; HARIKUMAR, 2009; AK; GÜLÇİN, 2008; HATCHER et al., 2008; PARI; TEWAS; ECKEL, 2008; GILDA et al., 2010; ANITHA et al., 2011; SEO et al., 2012; WAN et al., 2012).

Em virtude da insolubilidade da curcumina em água, sua aplicação é possível apenas em produtos com caráter hidrofóbico, o que tem instigado os pesquisadores no desenvolvimento de métodos para superar esta barreira e expandir sua aplicação (MA; REN; WANG, 2017). Tais métodos envolvem a produção de lipossomas de curcumina, nanopartículas de curcumina, aplicação de glicosídeos, uso de líquidos iônicos (LETCHEFORD; LIGGINS; BURT, 2008; RAGHAVENDRA et al., 2013; SILVA-BUZANELLO et al., 2015; NGUYEN et al., 2017; WANG et al., 2018).

Atualmente, diversas formas de curcumina solúvel em água (WSC) podem ser encontradas no mercado, sendo indicadas para aplicação como corante natural em alimentos. São exemplos de empresas que comercializam tais produtos a IFC Solutions (2020), AVA Plant (2020), Neelikon (2020), Döhler (2020), etc. De acordo com o fabricante AVA Plant (2020), o produto Aquacumin apresenta solubilidade em água de 150 mg/mL, em contrapartida, a curcumina em sua forma purificada a partir do rizoma de açafrão apresenta solubilidade igual a 0,001 mg/mL em água. Dessa forma, a aplicação de WSC em materiais poliméricos, com objetivo de aplicação como

embalagem para alimentos ricos em óleo é uma alternativa para a não migração da curcumina para a fase oleosa, com possibilidade de ação antioxidante na interface embalagem/alimento.

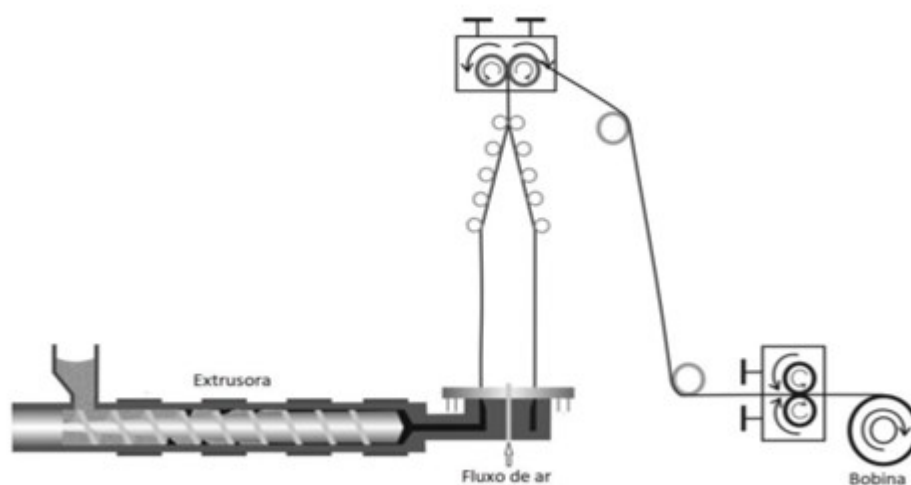
### 3.3 EXTRUSÃO REATIVA

A extrusão é o processo mais importante na produção de materiais poliméricos com aplicações em diversos setores industriais, dentre eles o de embalagens. A extrusão termoplástica é um processo no qual a ação mecânica é combinada com o calor para, continuamente, misturar, plasticizar e gelatinizar o amido, desnaturar materiais proteicos e inativar enzimas, formando novas estruturas (DING et al., 2005; SOUZA; MENEZES, 2008; CARVALHO et al., 2010). É uma tecnologia de alta versatilidade e eficiência, baixo custo, alta produtividade, curto tempo de reação e ausência de geração de resíduos (NABESHIMA; GROSSMANN, 2001).

Este processo consiste de um aquecimento contínuo combinado com operações de transporte de matéria-prima, mistura, conversão da energia mecânica em energia térmica, sendo versátil e baixo custo. Além disso, o fato do processo ocorrer sem a utilização de grande quantidade de água, apresenta a vantagem de não gerar efluentes, sendo assim considerado de baixo impacto ambiental (SCAPIM, 2009).

De acordo com Campos (2017), no processo de extrusão e sopro (representado na Figura 2) o material (polímero, plastificante, compatibilizante e cargas como corantes ou outros compostos) é alimentado à extrusora, que através da ação da rosca sem fim é ao mesmo tempo transportado e cisalhado através do corpo do equipamento. A extrusora é provida de aquecimento até temperaturas acima da fusão do material, permitindo com que haja um elevado grau de mistura entre os componentes processados. Ao final da etapa de extrusão o material é injetado em uma câmara de sopro, onde concentricamente o ar proveniente de um compressor é injetado, formando o chamado “balão” de material polimérico. Durante a etapa de sopro o material arrefece e solidifica podendo então ser coletado em bobinas.

**Figura 2-** Esquema representativo do processo de extrusão e sopro.  
**Fonte:** Adaptado de Li et al. (2014).



Assim como a composição da matéria-prima, as variáveis do processo como temperatura, configuração e velocidade da rosca, tamanho e forma da matriz, podem ser controladas com objetivo de submeter o material a diferentes condições de pressão e cisalhamento (ROSA et al., 2004; DING et al., 2005).

No caso de embalagens ativas, existe a preocupação quanto à eficácia do antioxidante adicionado ao material polimérico após o processamento deste, devido ao perfil de temperatura elevado ao qual o material é submetido, que poderia causar a degradação dos antioxidantes. Contudo, diversos trabalhos têm demonstrado a eficiência antioxidante destes materiais mesmo após o processamento por extrusão (NERÍN et al., 2010; TIAN; DECKER; GODDARD, 2013; GÓMEZ-ESTACA et al., 2014).

### 3.4 BLENDA DE TPS/PBAT PRODUZIDAS POR EXTRUSÃO REATIVA

A mistura de dois ou mais polímeros diferentes é denominada blenda, que é preparada com o objetivo de melhorar as propriedades dos materiais, reduzir custos e obter produtos com características diferenciadas (SCAPIM, 2009). As blendas constituem uma alternativa para a obtenção de materiais poliméricos com propriedades que, em geral, não são encontradas em um único material (ARAÚJO; HAGE JR; CARVALHO, 2003).

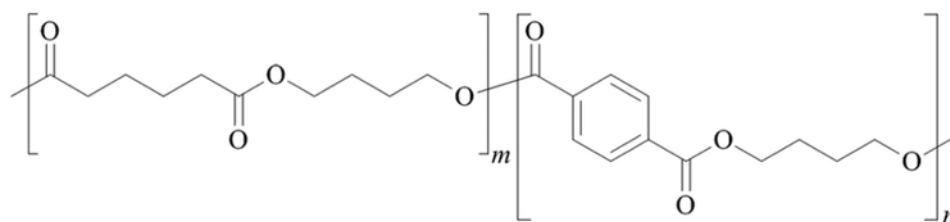
O TPS (Amido Termoplástico) é um material obtido pela destruição da estrutura

cristalina do amido nativo na presença de um plastificante (isto é, o chamado processo de gelatinização). Por sua vez, a natureza e a concentração desse plastificante regem, em grande medida, as propriedades reológicas e mecânicas do TPS. A água é um plastificante forte para o amido, mas para aplicações em materiais, os plastificantes de alto ponto de ebulição são preferidos porque melhoram a estabilidade do material e a resistência à água. Outra característica importante do amido termoplástico é que ele tem baixa permeabilidade ao oxigênio e, portanto, poderia potencialmente desempenhar um papel de barreira ao oxigênio em embalagens biodegradáveis (MARK et al., 1966; DOLE et al., 2004).

A adição de um plastificante aumenta a flexibilidade dos filmes, pois sua presença entre as cadeias de amido reduz suas interações intermoleculares ao separá-las, aumentando assim sua mobilidade (MALI et al., 2005). No entanto, os plastificantes como glicerol ou sorbitol são compostos hidrofílicos, que aumentam a sensibilidade dos filmes e sua instabilidade sob diferentes condições de umidade relativa (UR) (MÜLLER; YAMASHITA; LAURINDO, 2008).

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT) (Figura 3) é um copoliéster alifático aromático, obtido pela combinação de 1,4 butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico (WITT et al., 2001).

**Figura 3-** Estrutura química do poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT).  
**Fonte:** Campos et al. (2019).



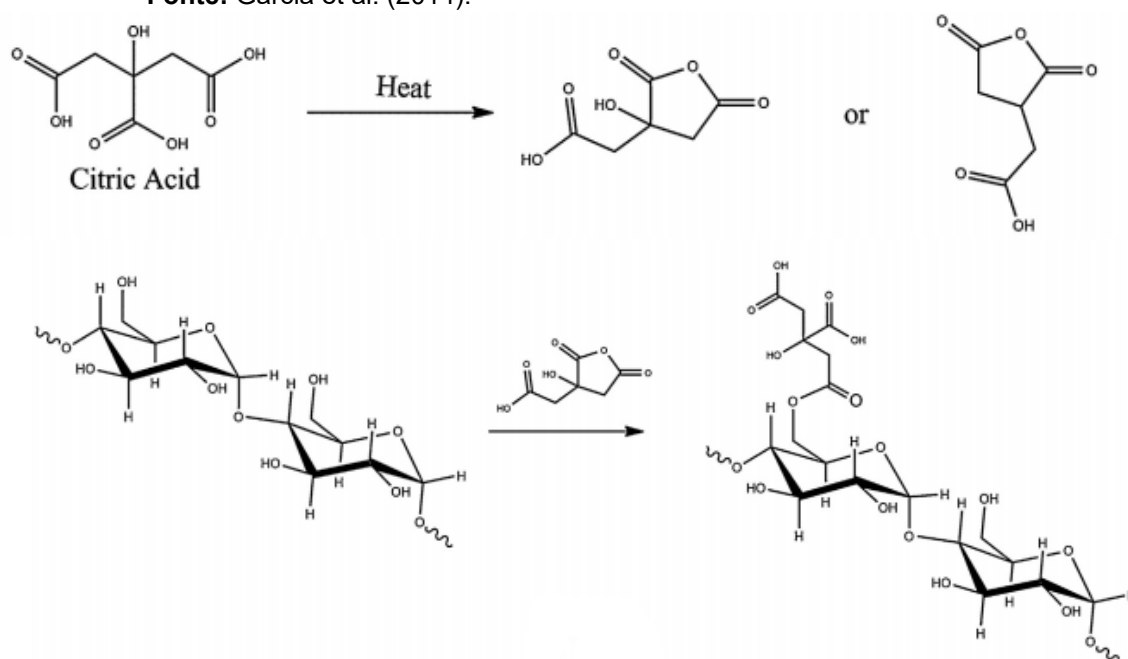
As blendas feitas a partir de polímeros heterogêneos, por exemplo, amido (hidrofílico) e PBAT (hidrofóbico), requerem a adição de compatibilizantes, que normalmente possuem atividade interfacial, assim aumentam a adesão e melhoram as propriedades mecânicas da embalagem produzida, formando uma matriz polimérica mais homogênea e compacta (SHIRAI; ZANELA; YAMASHITA, 2014). Assim, substâncias multifuncionais são aplicadas tais como, anidrido maleico (MA) e ácido cítrico (CA), que são adicionados para promover reações de esterificação /



transesterificação (reticulação) na interface entre cadeias poliméricas para melhorar sua compatibilidade.

O ácido cítrico (CA) tem uma estrutura multicarboxílica (Figura 4), o que justifica seu uso como compatibilizador. Essa estrutura é a razão pela qual CA pode ser usado para diferentes funções: plastificante, agente de reticulação, agente hidrolítico e compatibilizante (SHI et al., 2008; DA ROZ et al., 2011; GARCIA et al., 2011; GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; OLIVATO et al., 2012).

**Figura 4-** Representação da desidratação do ácido cítrico e reação com amido.  
**Fonte:** Garcia et al. (2014).



A extrusão reativa de TPS com poliéster (como o PBAT) na presença de anidrido maleico (MA) e ácido cítrico (CA) foi investigada para melhorar o processo de plastificação e aumentar a compatibilidade entre o TPS e outros polímeros (DA ROZ et al., 2011; GARCIA et al., 2014; OLIVATO et al., 2012). No entanto, Campos et al. (2019) verificaram que a presença da curcumina afetou o processo de esterificação do amido durante a extrusão reativa de TPS/PBAT. Desta forma, pretende-se investigar o efeito da adição da curcumina solúvel em água (WSC) nas propriedades da blenda de TPS/PBAT produzida por extrusão reativa.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS

Amido de mandioca (amilose  $20,8 \pm 0,6$  % m/m, Indemil), poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT, Ecoflex®, BASF), glicerol (Dinâmica) e ácido cítrico (Sigma Aldrich) foram fornecidos pelo Laboratório de Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina. A curcumina solúvel em água (WSC, Natural Powder Curcumin Water Soluble) foi gentilmente cedida pela empresa IFC Solutions (Linden, NJ, USA). Cloreto de sódio anidro, nitrato de magnésio e cloreto de magnésio (Dinâmica) foram utilizados para as análises de PVA.

### 4.2 MÉTODOS

#### 4.2.1 PRODUÇÃO DOS FILMES

Para a produção dos filmes foi utilizada a metodologia descrita por Olivato et al. (2012) com algumas modificações. Os filmes foram produzidos no Laboratório de Tecnologia em Alimentos da Universidade Estadual de Londrina (UEL), conforme as formulações apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1-** Formulações para a produção dos filmes de TPS/PBAT, com e sem adição de curcumina

Formulação	Amido (g)	PBAT (g)	Glicerol (g)	Ácido Cítrico (g)	Curcumina (g)
NC	490	300	210	0,3	-
NC1	490	300	210	0,3	0,5
NC2	490	300	210	0,3	5,0

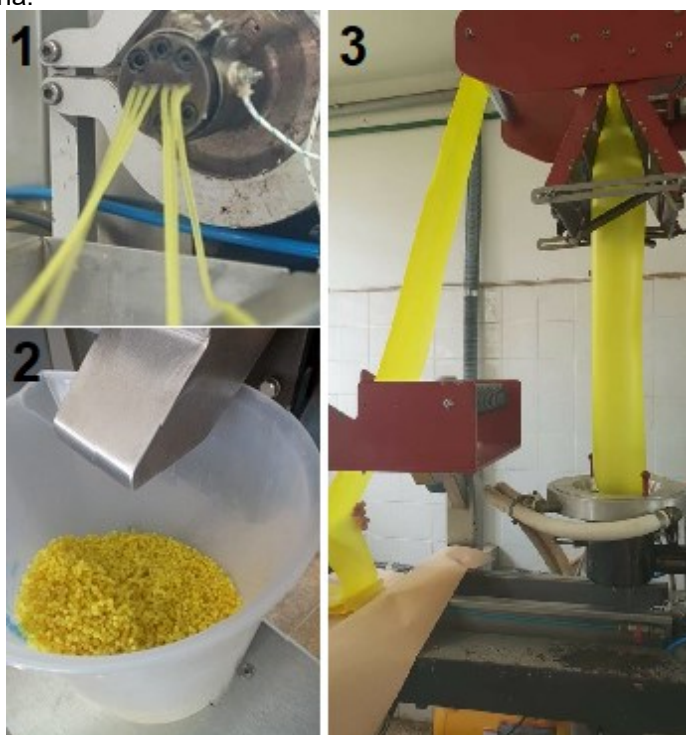
Fonte: Autoria própria.

PBAT, glicerol, ácido cítrico, amido e curcumina (nessa ordem) foram misturados manualmente e processados usando uma extrusora piloto mono-rosca marca BGM (modelo EL-25, BGM, Brasil) com uma rosca de 25 mm de diâmetro (L/D) 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 (Figura 5). O perfil de temperatura do barril foi de 90/120/120/120 °C da zona de alimentação (zona 1) para

a zona da matriz (zona 4), a velocidade do parafuso de 35 rpm e foi usada uma matriz com seis furos de 2 mm de diâmetro. Os perfis cilíndricos extrusados obtidos foram peletizados, e os pellets foram novamente expulsos para produzir películas com um perfil de temperatura de cilindro de 90/120/125/125 °C para as quatro zonas e 130 °C para a matriz de sopro de filme de 50 mm com ar interno para a formação do filme "bolha". A velocidade do parafuso de 35 rpm foi mantida nesta etapa.

**Figura 5-** Etapas de elaboração dos filmes. 1- Formação dos perfis cilíndricos; 2- Pelletização dos perfis cilíndricos; 3- Balão formado durante a extrusão-sopro.

**Fonte:** Autoria própria.



#### 4.2.2 MEDIDA INSTRUMENTAL DE COR E OPACIDADE DOS FILMES

Na determinação da medida instrumental de cor as amostras de cada tratamento foram avaliadas em relação aos parâmetros  $L^*$  (luminosidade),  $a^*$  (componente verde-vermelho) e  $b^*$  (componente azul-amarelo) (CIELAB) usando um colorímetro MiniScan EZ (Hunterlab, Reston, VA, USA) e coletando 20 pontos escolhidos aleatoriamente na superfície dos filmes.

A opacidade aparente dos filmes foi determinada conforme o método apresentado por Park e Zhao (2004) em espectrofotômetro UV-Visível (Ocean Optics USB650UV, USA). As amostras foram cortadas em retângulos e a espessura foi

determinada com o uso de um micrômetro digital Pantec, São Paulo, Brasil, com resolução de 0,001 mm. Depois disso, os filmes foram aderidos à parede interna de uma cubeta de quartzo (caminho óptico de 10 mm). As amostras foram então analisadas a uma absorvância de 600 nm (utilizou-se uma cubeta vazia como referência). A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram apresentados como a razão entre absorvância e espessura do filme (mm) ( $Abs_{600nm} \cdot mm^{-1}$ ).

#### 4.2.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Um texturômetro, (Stable Micro Systems, modelo TA.TX2 plus, Surrey, Reino Unido) com uma célula de carga de 50 kg, foi usado para determinar as propriedades de tração dos filmes. Os testes de tração foram baseados na norma D822-00 (ASTM, 2000). Para isso, seis amostras de cada formulação foram cortadas no sentido longitudinal para um comprimento de 50 mm e uma largura de 20 mm para encaixar nas garras de tração. Para a determinação das propriedades mecânicas, a velocidade da cruzeta foi ajustada em 0,8 mm/s, e a distância inicial entre as garras foi igual a 30 mm. Antes do teste, as amostras foram condicionadas a  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $53 \pm 2\%$  por 48 h. A resistência máxima a tração (MPa), módulo de elasticidade ou de Young (MPa) e alongação na ruptura (%) foram determinados.

#### 4.2.4 UMIDADE E SOLUBILIDADE

A análise foi realizada em triplicata, seguindo a metodologia descrita por Pizzoli et al. (2017). Os filmes de cada formulação foram cortados (2x2 cm), pesados ( $m_1$ , g) e secos em estufa de circulação por 24 horas a 60 °C. Após esse tempo, os filmes voltaram a ser pesados ( $m_2$ , g). As amostras já secas foram imersas individualmente em erlenmeyer com água destilada (200 mL), submetidos a agitação (shaker) (Solab, modelo SL-221, Brasil) a 25 °C por 24 h. Após, as amostras foram removidas dos frascos e secas em estufa a 60 °C por 24 h. Finalmente, as amostras foram pesadas individualmente ( $m_3$ , g) e a porcentagem de umidade e solubilidade em água para cada formulação foram calculadas utilizando as Equações 1 e 2.

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

$$\% \text{ Solubilidade} = \frac{(m_2 - m_3)}{m_2} * 100 \quad (2)$$

#### 4.2.5 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (FEI, Quanta 200, Philips, USA) do laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina. Antes do revestimento com uma camada de ouro (Sputter Coater, BAL-TEC SCD 050, Balzers, Alemanha), as amostras foram armazenadas a 25 °C em um dessecador com CaCl<sub>2</sub> (≈ 0% RH) por 3 dias. O revestimento foi produzido com um *Sputter Coater* (BAL-TEC SCD 050). Imagens foram tiradas de fratura frágil (ampliação de 800x) e de superfície de filmes (aumento de 800x).

#### 4.2.6 ANÁLISE DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A cristalinidade das amostras foi avaliada por difração de raio-X. Os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro de raio-X (Shimadzu, LabX XRD-6000, Kyoto, Japão). A velocidade da varredura foi de 5,9 ° min<sup>-1</sup>, utilizando uma variação em 2θ de 2 ° a 60 °. Para tanto, foi usada radiação de cobre Kα (λ = 1,5433 Å) a 40 kV e 53 mA.

#### 4.2.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Os filmes produzidos foram submetidos à análise termogravimétrica (TGA, *Thermogravimetric Analyzer*, Shimadzu TGA-50, Kyoto, Japão). Para tanto, amostras de filmes cortadas foram previamente mantidas em dessecador contendo sílica por 3 dias. As amostras de filmes (10 mg) foram aquecidas em célula de platina, com aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, em atmosfera inerte de N<sub>2</sub> (20 mL min<sup>-1</sup>) até 710 °C. A curcumina solúvel em água (WSC) foi analisada sob as mesmas condições.

#### 4.2.8 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER NO MODO DE REFLETÂNCIA TOTAL ATENUADA (FTIR-ATR)

As análises de FTIR foram realizadas nos filmes soprados usando uma faixa espectral de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$ , uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , e um total de 10 acumulações. Utilizou-se um Espectrômetro de Infravermelho com transformada de Fourier com acessório de Refletância Total Atenuada (FTIR-ATR, PerkinElmer Frontier Spectrum 100, Waltham, USA). As amostras das três formulações de filmes (NC, NC1 e N2) foram pré-acondicionadas em um dessecador contendo sílica por 3 dias antes da análise. A curcumina solúvel em água (WSC) foi analisada sob os mesmos parâmetros.

#### 4.2.9 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados obtidos foram analisados por meio de análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 5% de significância ( $p \leq 0,05$ ) para comparação de médias por meio de Software Estatística 7.0 (Statsoft, USA).

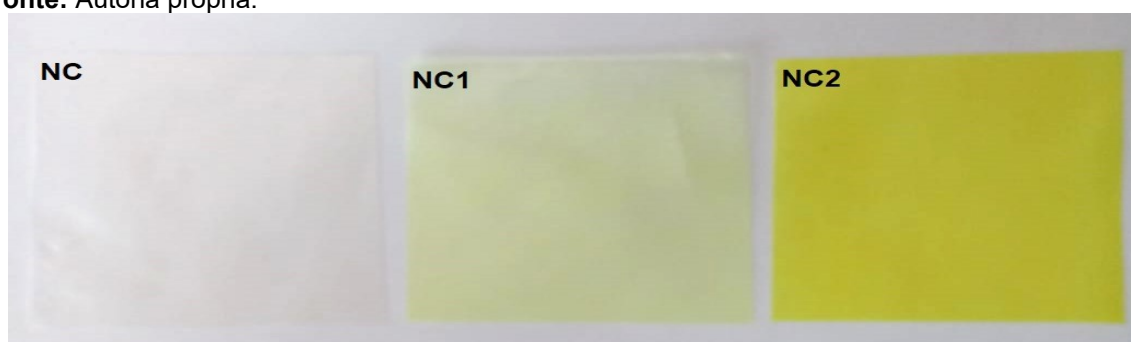
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 MEDIDA INSTRUMENTAL DE COR E OPACIDADE DOS FILMES

Filmes produzidos por extrusão com a adição de WSC (Figura 6) apresentaram diferença na cor principalmente em relação a amostra controle. Na Tabela 2 estão descritos os resultados obtidos na avaliação instrumental de cor, bem como, da opacidade dos filmes produzidos.

**Figura 6-** Imagens dos filmes elaborados: NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC).

**Fonte:** Autoria própria.



**Tabela 2-** Resultados da medida instrumental de cor e de opacidade das formulações de filmes em função da concentração de WSC: NC (controle, 0% de WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC)

Formulação	L*	a*	b*	Opacidade Abs <sub>600 nm</sub> mm <sup>-1</sup>
NC	90,21 <sup>a</sup> ± 0,56	-2,57 <sup>a</sup> ± 0,23	2,76 <sup>c</sup> ± 0,63	5.54 <sup>a</sup> ± 1.04
NC1	90,44 <sup>a</sup> ± 1,01	-13,18 <sup>b</sup> ± 2,48	25,61 <sup>b</sup> ± 6,37	5.79 <sup>a</sup> ± 0.21
NC2	88,99 <sup>b</sup> ± 0,98	-21,03 <sup>c</sup> ± 0,30	61,57 <sup>a</sup> ± 2,75	5.49 <sup>a</sup> ± 0.93

Média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey (p ≤ 0,05).  
**Fonte:** Autoria própria.

Observa-se que o filme controle apresentou coloração esbranquiçada típica dos filmes de TPS/TBPA obtidos por extrusão. Com relação a luminosidade, as amostras controle (NC) e com adição de 0,05% de WSC (NC1) apresentaram valores similares (p > 0,05), enquanto a formulação NC2 (0,5% de WSC) apresentou-se mais escura que as demais (p ≤ 0,05). Os valores do parâmetro a\* diminuíram com o aumento da concentração de curcumina e, para o parâmetro b\*, os valores aumentaram. Isto demonstra que aplicação de curcumina propiciou o aumento da tonalidade amarelada e esverdeada, respectivamente, nos filmes obtidos em comparação ao controle. Quanto ao teste de opacidade, os resultados não diferiram

entre as formulações avaliadas ( $p > 0,05$ ). Resultados similares foram reportados por Campos et al. (2019) em filmes de amido de mandioca termoplástico/poli-(butileno adipato-co-tereftalato) com adição de curcumina (5,10 e 4,81 Abs600 nm mm<sup>-1</sup> para o controle e adição de 0,5% de curcumina respectivamente).

## 5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados das propriedades mecânicas em termos de resistência máxima à tração (MPa), módulo de elasticidade ou de Young (MPa) e alongação na ruptura (%) dos filmes NC (controle, 0% WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC).

**Tabela 3-** Propriedades mecânicas dos filmes: NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina)

Formulação	Resistência à tração (MPa)	Elongação na ruptura (%)	Módulo de Young (MPa)
NC	5,83 <sup>a</sup> ± 0,32	187,76 <sup>b</sup> ± 42,49	37,19 <sup>ab</sup> ± 3,54
NC1	6,02 <sup>a</sup> ± 0,32	72,14 <sup>c</sup> ± 3,39	37,82 <sup>a</sup> ± 0,99
NC2	5,87 <sup>a</sup> ± 0,47	258,69 <sup>a</sup> ± 37,05	33,47 <sup>b</sup> ± 2,94

Média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ( $p \leq 0,05$ ).  
Fonte: Autoria própria.

Observa-se que, mesmo ao ser adicionada à WSC em duas concentrações diferentes, os filmes apresentaram características semelhantes em relação a resistência a tração (MPa), ou seja, o quanto o filme suporta ser alongado sem que se rompa não diferiu entre as amostras ( $p > 0,05$ ), demonstrando que a adição de curcumina não afetou a resistência dos filmes. Porém, quanto à alongação na ruptura (%), todas as amostras diferiram entre si ( $p \leq 0,05$ ), houve uma diminuição significativa na alongação, para a primeira concentração de WSC (amostra NC1), contudo a amostra NC2 apresentou resultado de alongação superior ao controle. Já para o parâmetro módulo de Young que define a rigidez do material, as amostras NC e NC1 apresentaram resultados semelhantes estatisticamente, já a amostra NC2 apresentou uma diminuição na rigidez com relação a amostra NC1. Tais resultados sugerem que a adição de 0,5% de WSC (amostra NC2) resultou em filmes de maior flexibilidade e maior resistência. O aumento da alongação na ruptura (%) e a redução do módulo de Young (MPa) tem sido associados ao aumento da compatibilização entre as blendas TPS/PBAT (LENDVAI; APOSTOLOV; KARGER-KOCSIS, 2017).



Possivelmente na amostra NC1 a concentração de WSC não foi suficiente para compatibilizar o TPS e o PBAT.

### 5.3 UMIDADE, SOLUBILIDADE, E PERMEAÇÃO AO VAPOR DE ÁGUA

Os resultados das análises de umidade, solubilidade e permeação ao vapor de água (PVA) estão dispostos na Tabela 4.

**Tabela 4-** Resultados obtidos para umidade (U%), solubilidade (SOL%) e permeação ao vapor d'água (PVA) dos filmes NC (controle, 0% de WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC)

Formulação	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (g.(m.Pa.dia) <sup>-1</sup> ) (x10 <sup>-6</sup> )
NC	6,99 <sup>a</sup> ± 0,34	20,45 <sup>b</sup> ± 0,15	4,14 <sup>c</sup> ± 0,08
NC1	5,91 <sup>a</sup> ± 0,22	24,14 <sup>a</sup> ± 0,28	4,74 <sup>b</sup> ± 0,19
NC2	6,07 <sup>a</sup> ± 0,63	24,06 <sup>a</sup> ± 0,18	7,20 <sup>a</sup> ± 0,07

PVA: permeabilidade ao vapor d'água.

Média ± desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey (p ≤ 0,05).

Fonte: Autoria própria.

O teor de umidade dos filmes não diferiu entre as formulações estudadas (p > 0,05), portanto, a adição de WSC não afetou significativamente este parâmetro. Contudo, os valores de solubilidade dos filmes adicionados de WSC (NC1 e NC2) diferiram da amostra controle (p < 0,05), sendo superiores a este. No caso de aplicações onde o alimento a ser embalado tem caráter hidrofílico a presença da WSC prejudicaria a aplicação do filme porque o mesmo seria mais solúvel fazendo com que ele pudesse se desintegrar ao longo do tempo, mas em aplicações onde o alimento seja de caráter hidrofóbico esse aumento de solubilidade não afeta a aplicação final. A presença de WSC claramente resultou em um aumento da hidrofiliicidade dos filmes obtidos. Isso pode estar relacionado não só ao seu próprio caráter hidrofílico, mais também possivelmente com a reação de esterificação do amido ter ocorrido em menor proporção com ácido cítrico, já que o amido com menor grau de esterificação pode apresentar maior solubilidade em água (GARCIA et al., 2011). Uma vez que a esterificação pode ter sido suprimida, o processo de reticulação do amido possivelmente também ocorreu em menor proporção. Quando um material possui reticulação em sua estrutura sua alongação não é aumentada devido à amarração entre as cadeias (BENAVIDES; VILLALOBOS-CARVAJAL; REYES, 2012). Como a amostra NC2 apresentou maior alongação (Tabela 3) este resultado corrobora com o aumento da solubilidade, indicando menor esterificação e menor reticulação do amido

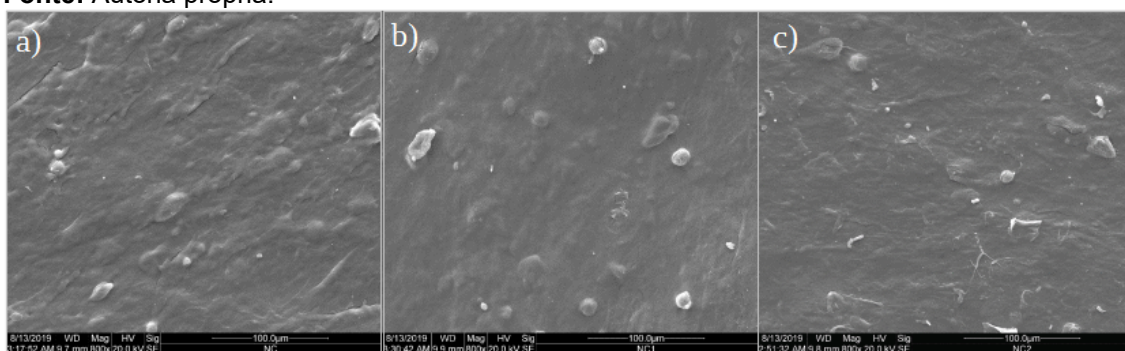
Os valores de permeação ao vapor de água (PVA) diferiram entre todos os tratamentos ( $p < 0,05$ ), tendo seu valor aumentado com o aumento da concentração de WSC incorporada ao filme, corroborando com os resultados de solubilidade em água. Por um lado o aumento da PVA não é desejável porque altera as propriedades do material ao longo do tempo, bem como pode migrar para o produto embalado. Ma, Ren e Wang (2017) reportaram que a adição de curcumina deveria diminuir a PVA dos filmes devido à sua natureza hidrofóbica. Contudo, no presente estudo, o aumento pode ter sido ocasionado pelo fato de a curcumina utilizada apresentar solubilidade em água.

#### 5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

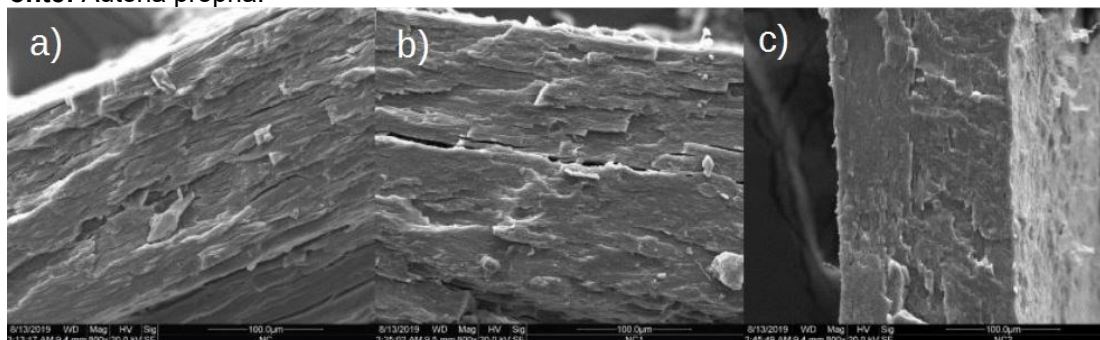
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da fratura dos filmes NC (controle, 0%), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) são apresentadas nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Nas imagens das superfícies (Figura 7) pode-se observar que a adição de curcumina solúvel em água contribuiu para uma diminuição de grânulos de amido não gelatinizados na superfície dos filmes (Figuras 7b e 7c).

**Figura 7-** Imagens de MEV das superfícies dos filmes: a) NC (controle, 0% de curcumina), b) NC1 (0,05% de curcumina), c) NC2 (0,5% de curcumina). Magnificação de 800x

**Fonte:** Autoria própria.



**Figura 8-** Imagens de fratura das superfícies dos filmes: a) NC (controle, 0% de curcumina), b) NC1 (0,05% de curcumina), c) NC2 (0,5% de curcumina). Magnificação de 800x  
**Fonte:** Autoria própria.



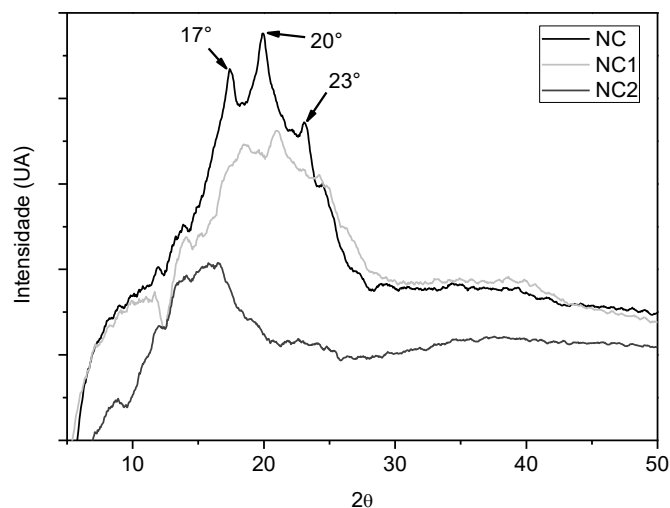
Nas imagens das fraturas (Figura 8), não foi observada alteração na microestrutura entre o controle (NC) e a amostra com 0,05% de WSC (NC1), apresentando-se como se fossem camadas sobrepostas. Já na amostra com maior adição de curcumina (NC2) pode ser observado visualmente que apresentou uma estrutura mais compacta, existindo uma compatibilização melhor entre os materiais da formulação principalmente entre o amido termoplástico e o PBAT mesmo com indícios de que não houve a esterificação ou reticulação do amido em função da maior solubilidade (Tabela 4) e também do comportamento da elongação na ruptura (Tabela 3). Esse resultado indica que mesmo assim a compatibilização foi alcançada provavelmente em função da presença da WSC na concentração utilizada na formulação NC2.

## 5.5 CRISTALINIDADE POR DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Com o intuito de observar a presença de estruturas cristalinas presentes nas amostras, a análise de difração de raio-X foi realizada. A partir da análise dos difratogramas de raio-X das amostras (Figura 9) pode-se observar que a amostra controle (NC) apresentou picos característicos de cristalinidade em  $2\theta = 17^\circ$ ,  $20^\circ$  e  $23^\circ$ . O pico de  $20^\circ$  pode estar relacionado com a cristalização do amido, induzida pelo processamento de extrusão, característico do processo de retrogradação, o que sugere a presença de substância cristalinas do tipo  $V_H$  (OLIVATO et al., 2013). Os picos a  $17^\circ$  e  $23^\circ$  podem ser relacionados com a cristalinidade do PBAT e são similares aos observados por Olivato et al. (2013) e Raquéz et al. (2008) para filmes elaborados a partir de blendas de TPS/PBAT.

**Figura 9-** Difratomogramas de raio-X dos filmes NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina).

**Fonte:** Autoria própria.



A adição de curcumina solúvel aos filmes (NC1 e NC2) resultou em difratogramas de raio-X com a supressão e/ou deslocamento dos picos supracitados, sugerindo um efeito de redução da estrutura cristalina dos filmes em comparação ao controle, não houve retrogradação do amido, mantendo-se em estado amorfo. A baixa cristalinidade das amostras pode estar associada com a fusão completa do amido, favorecendo a extensibilidade dos filmes obtidos (OLIVATO et al., 2013). Shi et al. (2007) observaram que o amido tem sua cristalinidade reduzida quando o ácido cítrico é adicionado, sendo um importante agente plasticizante. Assim, a redução da cristalinidade nas amostras com incorporação de curcumina solúvel, principalmente na condição NC2 (0,5%), sugere que o efeito plasticizante foi favorecido pela presença da WSC, reduzindo o padrão de cristalinidade quando comparado ao tratamento NC e NC1.

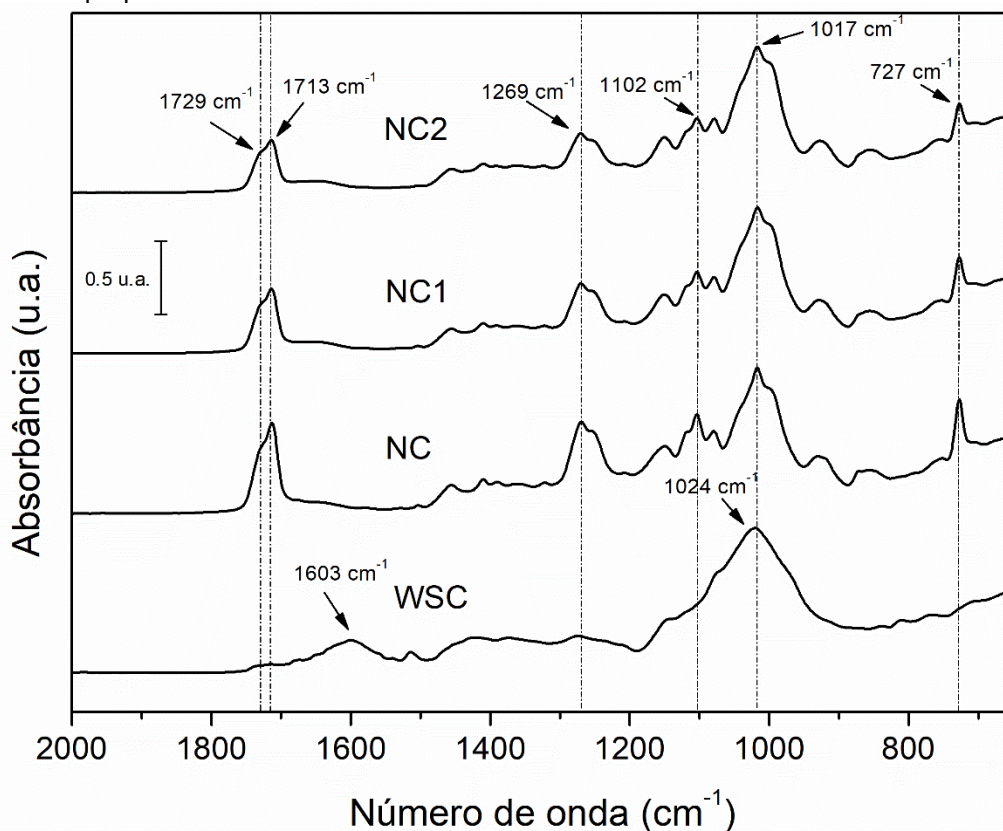
A diminuição na cristalinidade também melhora a compatibilização do material e por consequência resulta em uma maior alongação na ruptura, observada na Tabela 3. Ou seja, o aumento da plastificação melhorou a compatibilidade do material como pode ser visualizado na Figura 8 do MEV.

## 5.6 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER EM MODO DE REFLETÂNCIA ATENUADA (FTIR-ATR)

Os espectros FTIR-ATR dos filmes produzidos e da curcumina solúvel em água (WSC) estão apresentadas na Figura 10.

**Figura 10-** Espectros FTIR-ATR das amostras de filmes NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina) e da curcumina solúvel em água pura (WSC), de 2000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

Fonte: Autoria própria.



A curcumina solúvel em água (WSC) apresentou bandas de absorção características à 1603  $\text{cm}^{-1}$  e 1024  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes a vibrações de C-C do anel aromático (ALMEIDA et al., 2018) e grupos C-O (SILVA et al., 2019), respectivamente. Nas amostras de filmes observa-se bandas de absorção características da vibração C=O do PBAT à 1713  $\text{cm}^{-1}$  e 1017  $\text{cm}^{-1}$  (SHI et al., 2007). Ademais, bandas características do PBAT são observadas à 1269  $\text{cm}^{-1}$  e 1102  $\text{cm}^{-1}$  relacionadas a vibração simétrica C-O; à 1102  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a flexão do plano CH do anel fenileno e; à 727  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente a banda de deformação -CH<sub>2</sub>- do anel aromático (ELIAS et al., 2019).

Na banda  $1269\text{ cm}^{-1}$ , característica da vibração simétrica C-O do PBAT, é observada uma diminuição de intensidade conforme a quantidade de WSC aumenta de NC1 para NC2 o que representa uma interação entre a curcumina solúvel em água e o PBAT. O aumento da compatibilização entre PBAT e TPS conforme observado no MEV (Figura 8) possivelmente é resultado desta interação entre WSC e PBAT, que também levou a um efeito plastificante do material, conforme o resultado apresentado para alongação na ruptura (Tabela 3).

O aumento da concentração de curcumina solúvel (WSC) resultou na redução da intensidade de bandas à  $1729$ ,  $1713$ ,  $1269$  e  $727\text{ cm}^{-1}$ . O aumento de intensidade destas bandas, principalmente das que correspondentes a  $1729$  e  $1713\text{ cm}^{-1}$ , tem sido correlacionado com o aumento das reações de esterificação entre ácido cítrico e amido e/ou glicerol e/ou PBAT (GARCIA et al., 2011). Assim, o aumento da concentração de WSC pode ter afetado a reação de esterificação, o que corrobora com os resultados apresentados para a solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes (Tabela 4).

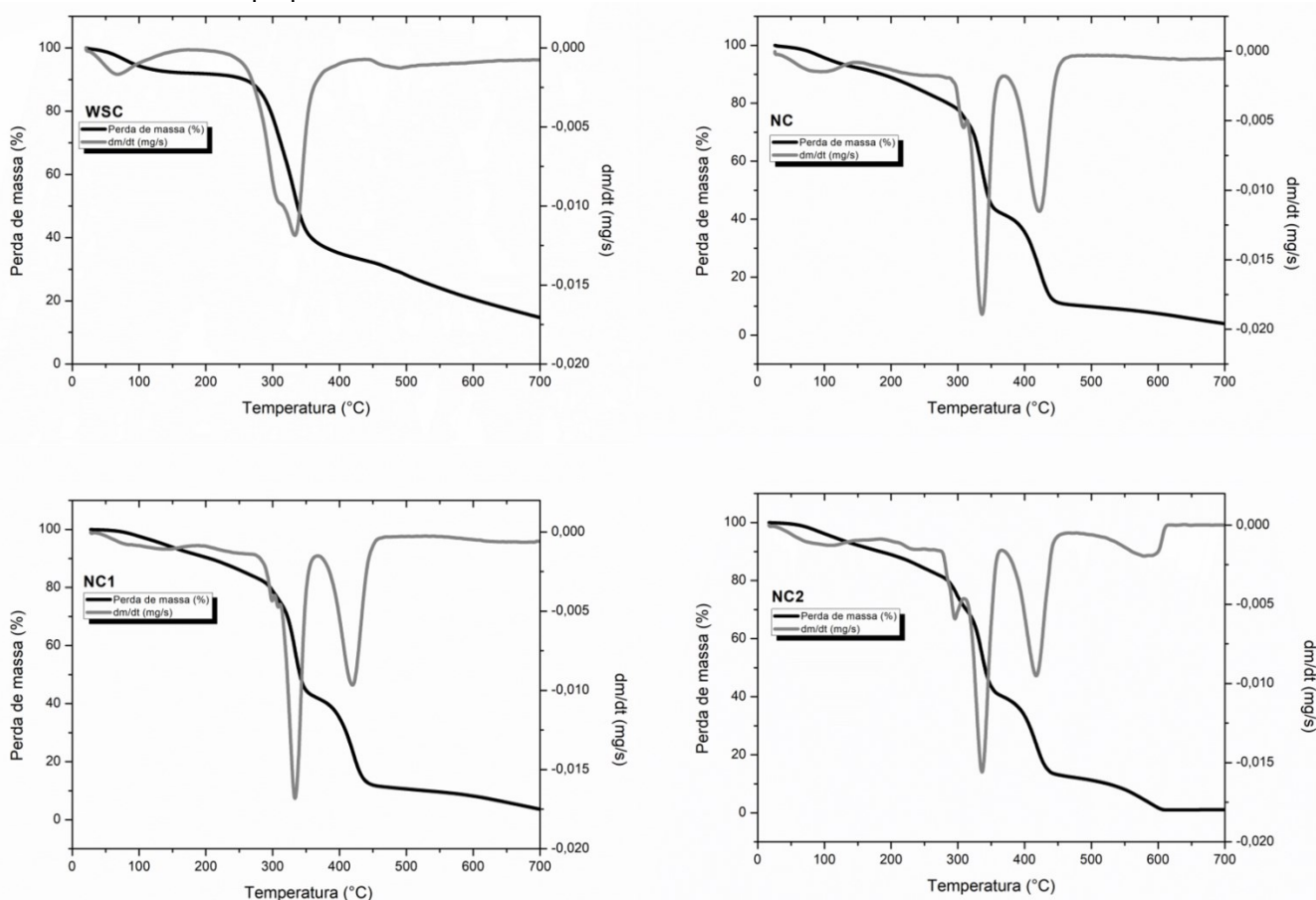
Apesar de suprimir a esterificação do amido, a WSC apresentou interação molecular com o PBAT levando a um efeito compatibilizante e plastificante. Não há informação sobre a composição do encapsulante da WSC, contudo seu caráter hidrofílico é conhecido, uma vez que permite a solubilização em água quando a curcumina é encapsulada no mesmo. Dessa forma, é possível que as interações observadas podem estar ocorrendo entre o PBAT e o encapsulante da WSC.

## 5.7 ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

As curvas termogravimétricas (TG) das amostras de filmes obtidas e da curcumina solúvel em água são apresentadas na Figura 11. Para melhor compreender o comportamento e os principais eventos térmicos das amostras, foram determinadas as curvas derivadas correspondentes (DTG), também dispostas na Figura 11.

**Figura 11-** Curvas termogravimétricas (TG, linhas em preto) e suas derivadas correspondentes (DTG, em cinza) para amostras de filmes NC (controle, 0% de WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) e da curcumina solúvel em água pura (WSC).

**Fonte:** Autoria própria.



A WSC apresentou eventos térmicos à 68 °C, 333 °C e 489 °C. A perda de umidade da amostra poderia estar relacionada ao primeiro evento de perda de massa da amostra (8%). O segundo e o terceiro evento, com perdas de massa de 59% e 18% respectivamente, estão relacionados com a degradação térmica da curcumina, que teve seu início à 187 °C e também do material encapsulante.

Com relação aos filmes produzidos, para as formulações NC (0% de WSC) e NC1 (0,05% de WSC) três eventos térmicos são observados, enquanto que para a amostra NC2 (0,5% de WSC) quatro eventos foram identificados. O primeiro evento é registrado à 95 °C para a amostra NC (perda de massa de 8%), à 146 °C para a amostra NC1 (perda de massa de 9%) e a 112 °C para a amostra NC2 (perda de massa de 10%). Esta perda de massa inicial está relacionada a perda de umidade da amostra e início da degradação de glicerol (CAMPOS et al., 2019). Posteriormente, observa-se o segundo evento térmico com perda de massa de 39% (336 °C), 41% (333 °C) e 42% (336 °C) para as amostras NC, NC1 e NC2, respectivamente. E, como

terceiro evento térmico, ocorrem as perdas de massa de 31% (422 °C), 31% (419 °C) e 27,5% (417 °C), também respectivamente. As perdas de massa características dos eventos térmicos secundários estão associadas com a degradação de TPS, enquanto que as perdas reportadas para os eventos terciários são as correspondentes à degradação de PBAT (LENDVAI; APOSTOLOV; KARGER-KOCSIS, 2017; CAMPOS et al., 2019).

As temperaturas do início e máxima da degradação para TPS e PBAT, bem como, as perdas de massa determinadas nestes eventos térmicos são apresentadas na Tabela 5.

**Tabela 5-** Temperaturas de degradação do TPS e PBAT (picos de início e de máximo) e perda de massa (%) dos picos de degradação de TPS e PBAT

Formulação	T <sub>TPS</sub> início (°C)	T <sub>TPS</sub> máxima (°C)	T <sub>PBAT</sub> início (°C)	T <sub>PBAT</sub> máxima (°C)	Perda de massa na degradação (%)	
					TPS	PBAT
NC	280	370	370	491	39,1	31,4
NC1	277	369	369	500	41,5	31,1
NC2	271	368	368	469	42,0	27,5

Fonte: Autoria própria.

Para a degradação de TPS, a temperatura de início da degradação diminuiu com o aumento da concentração de curcumina incorporada no filme, o que pode ter relação com o grau esterificação e reticulação do amido. Quanto menos esterificado, menor o grau de reticulação e mais amorfo o material, resultando em menor a cristalinidade como pode ser observado pelo DRX (Figura 9). Nessas condições a degradação inicia a uma temperatura menor, uma vez que as moléculas estão mais disponíveis para serem degradadas. Para a temperatura máxima de degradação, a variação foi de até 2 °C entre os tratamentos, diminuindo com o aumento da concentração de WSC. A degradação de PBAT teve temperaturas de início similares entre os tratamentos, porém, com temperatura inferior no tratamento NC2, com menor perda de massa neste evento. Isso pode ser explicado pelo fato de haver mais um evento térmico à 579 °C (Figura 11) para a amostra NC2, com uma perda de massa de 11%, caracterizando mais uma etapa de degradação. A variação dos resultados obtidos para NC2, em comparação as demais amostras, poderia estar associada à sua menor cristalinidade. A temperatura máxima de degradação do PBAT primeiro aumentou e depois diminuiu o que pode estar relacionado com a interação com a WSC.



## 6 CONCLUSÃO

Os filmes de TPS/PBAT controle (NC), com incorporação de curcumina solúvel em água à 0,05% (NC1) e à 0,5% (NC2) apresentaram características de resistência à tração similares, contudo nos resultados de alongação na ruptura houve inicialmente uma redução (NC1) seguida de um aumento significativo (NC2). A formulação NC2 apresentou filmes com maior flexibilidade e permeabilidade ao vapor de água quando comparados à NC1. A microestrutura da amostra NC2 observada nas imagens de MEV indicaram uma melhora significativa na compatibilidade entre os componentes do filme, quando comparado ao controle e NC1. Além disso, os materiais contendo a WSC apresentaram redução na cristalinidade como observado nos difratogramas de raio-x. A análise de FTIR-ATR indicou uma menor esterificação do amido nas amostras contendo WSC, mas também indicou que houve interação entre PBAT e WSC. Na análise termogravimétrica foi possível observar o efeito plastificante da WSC no amido e a interação entre o PBAT e a WSC, que resultaram em variações nas temperaturas transição térmica. Assim, os resultados indicaram que a curcumina solúvel em água interferiu no processo de esterificação do amido durante o processo de extrusão reativa, pela interação com o PBAT, reduzindo a reação com o ácido cítrico. A interação entre o PBAT e a curcumina solúvel em água, principalmente quando adicionada à 0,5%, promoveu um efeito compatibilizante entre o PBAT e o TPS, além de um efeito plastificante no material que garantiu menor cristalinidade. A migração da WSC para óleos comestíveis deve ser investigada em trabalhos futuros, além da atividade antioxidante dos filmes.

## REFERÊNCIAS

AGGARWAL, B. B.; HARIKUMAR, K. B. Potential therapeutic effects of curcumin, the anti-inflammatory agent, against neurodegenerative, cardiovascular, pulmonary, metabolic, autoimmune and neoplastic diseases. **The International Journal of Biochemistry & Cell Biology**, n. 41, p. 40-59, 2009.

AGGARWAL, B. B.; KUMAR, A.; BHARTI, A. C. Anticancer Potential of Curcumin: Preclinical and Clinical Studies. **Anticancer Research**, v. 23. p. 363-398, 2003.

AK, T.; GÜLÇİN, I. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. **Chemico-Biological Interactions**, v. 174, p. 27-37, 2008.

ALMEIDA, C. M. R. et al. Evaluation of the in vivo acute anti-inflammatory response of curcumin-loaded nanoparticles. **Food & Function**, v. 9, p. 440-449, 2018.

ANITHA, A. et al. Preparation, characterization, in vitro drug release and biological studies of curcumin loaded dextran sulphate–chitosan nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, p. 1158-1164, 2011.

ARAÚJO, E. M.; HAGE JR, E.; CARVALHO, A. J. F. Compatibilização de Blendas de Poliamida 6/ABS usando os Copolímeros Acrílicos Reativos MMAGMA e MMA-MA. Parte 1: comportamento reológico e propriedades mecânicas das blendas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 3, p. 205-211, 2003.

ASTM – American Society for Testing and Materials – E-96-00; **Annual Book of ASTM Standards**, ASTM: Philadelphia, 2000.

AVAPLANT, Disponível em: <https://www.avaplant.com/>. Acesso em: 02 de fevereiro de 2020.

BENAVIDES, S.; VILLALOBOS-CARVAJAL, R.; REYES, J. E. Physical, mechanical and antibacterial properties of alginate film: Effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration. **Journal of Food Engineering**, v. 110, p. 232-239, 2012.

CACHO, J. I. et al. Determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils using microvial insert large volume injection gas-chromatography. **Food Chemistry**, v. 200, p. 249-254, 2016.

CAMPOS, S. S. DE. **PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE TPS/PBAT ADICIONADOS DE CURCUMINA POR EXTRUSÃO REATIVA**. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Alimentos). 41f. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2017.

CAMPOS, S. S. et al. TPCS/PBAT blown extruded films added with curcumin as a technological approach for active packaging materials. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 22, p. 1-8, 2019.

CARVALHO, A. V. et al. Caracterização tecnológica de extrusados de terceira geração à base de farinhas de mandioca e pupunha. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 34, n. 4, p. 995-1003, 2010.

CARVALHO, A. V. et al. Efeito dos parâmetros de extrusão termoplástica sobre as propriedades tecnológicas de farinhas pré-cozidas elaboradas com arroz e feijão. **Brazilian Journal of Food Technology**, v.15, p. 333-342, 2012.

CHA, D. S.; CHINNAN, M. S. Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 44, p. 223-237, 2004.

CHEN, B.; EVANS, J. R. G. Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics, **Carbohydrate Polymers**, v. 61, n. 4, p. 455-463, 2005.

CIANNAMEA, E. M.; STEFANI, P. M.; RUSECKAITE, R. A. Properties and antioxidant activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. **LWT - Food Science and Technology**, v. 74, p. 353-362, 2016.

DA ROZ, A. L. et al. Thermoplastic starch modified during melt processing with organic acids: The effect of molar mass on thermal and mechanical properties. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 152-157, 2011.

DASTGERDI, G. F.; GOLI, S. A. H.; KADIVAR, M. A New Antioxidant Active Film Based on HDPE and Peppermint Essential Oil for Packaging Soybean Oil. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 657-664, 2016.

DELLA VALLE, G.; VERGNES, B.; LOURDIN, D. Viscous Properties of Thermoplastic Starches From Different Botanical Origin. **International Polymer Processing**, v. 22, n. 5, p. 471-479, 2007.

DING, Q. et al. The effect of extrusion conditions on the physicochemical properties and sensory characteristics of rice-based expanded snacks. **Journal of Food Engineering**, v. 66, n. 3, p. 283-289, 2005.

DOLE, P. et al. Gas transport properties of starch based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 58, p. 335-343, 2004.

DÖHLER, Disponível em: <https://www.doehler.com/en/our-portfolio/natural-ingredients/natural-colours.html>. Acesso em: 17 de fevereiro de 2020.

ELIAS, C. M. V. et al. In Vivo Evaluation of the Genotoxic Effects of Poly(Butylene adipate-co-terephthalate)/Polypyrrole with Nanohydroxyapatite Scaffolds for Bone Regeneration. **Materials**, v.12, p. 1-19, 2019.

GANIARI, S.; CHOULITOU, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. **Trends in Food Science & Technology**, v. 68, p.70-82, 2017.

GARCIA, P. S. et al. Citric Acid as multifunctional agent in blowing films of starch/PBAT. **Química Nova**, v. 34, p. 1507-1510, 2011.

GARCIA, P. S. et al. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyester blown films. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 305-312, 2014.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A., Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops & Products**, v. 33, p. 229-235, 2011.

GILDA, S. et al. Activity of water-soluble turmeric extract using hydrophilic excipients. **LWT - Food Science and Technology**, v. 43, n. 1, p. 59-66, 2010.

GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science & Technology**, v. 35, n. 1, p. 42-51, 2014.

HATCHER, H. et al. Curcumin: From ancient medicine to current clinical trials. **Cellular and Molecular Life Sciences**, v. 65, p. 1631-1652, 2008.

HAM, J. et al. Butylated hydroxyanisole induces testicular dysfunction in mouse testis cells by dysregulating calcium homeostasis and stimulating endoplasmic reticulum stress. **Science of the Total Environment**, v. 702, p. 1-12, 2020.

HERNANDEZ-IZQUIERDO, V. M.; KROCHTA, J. M. Thermoplastic processing of proteins for film formation - A Review. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 2, p. 30-39, 2008.

IFC, Disponível em: <https://ifc-solutions.com/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2020.

JIN, T., ZHANG, H. Biodegradable polylactic acid polymer with nisin for use in antimicrobial food packaging. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 3, p. 127-134, 2008.

LENDVAI, L.; APOSTOLOV, A.; KARGER-KOCSIS, J. Characterization of layered silicate reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymers**, v. 173, p. 566-572, 2017.

LETCHFORD, K.; LIGGINS, R.; BURT, H. Solubilization of Hydrophobic Drugs by Methoxy Poly(Ethylene Glycol)-Block-Polycaprolactone Diblock Copolymer Micelles: Theoretical and Experimental Data and Correlations. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 97, n. 3, p. 1179-1190, 2008.

LI, H. et al. Poly(lactide-co-trimethylene carbonate) and polylactide/polytrimethylene carbonate blown films. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 15, n. 2, p. 2608-2621, 2014.

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

LÓPEZ-RUBIO, A.; GAVARA, R.; LAGARON, J. M. Bioactive packaging: Turning foods into healthier foods through biomaterials. **Trends Food Science & Technology**, v. 17, p. 567-575, 2006.

MA, Q.; REN, Y.; WANG, L. Food Hydrocolloids Investigation of antioxidant activity and release kinetics of curcumin from tara gum / polyvinyl alcohol active fi lm. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 286-292, 2017.

MAHESHWARI, R. K. et al. Multiple biological activities of curcumin: A short review. **Life Sciences**, v. 78, p. 2081-2087, 2006.

MALI, S. et al. Water sorption and mechanical properties of cassava starch films and their relation to plasticizing effect. **Carbohydrate Polymers**, v. 60, p. 283-289, 2005.

MARK, A. M. et al. Oxygen permeability of amylo maize starch films. **Food Technology**, v. 20, p. 75-77, 1966.

MARTINS, A. B.; SANTANA, R. M. C. Effect of carboxylic acids as compatibilizer agent on mechanical properties of thermoplastic starch and polypropylene blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 135, p. 79-85, 2016.

MOHAJERI, M.; REZAEI, M.; SAHEBKAR, A. Cadmium-induced toxicity is rescued by curcumin: A review. **Biofactors**, v. 43, n. 5, p. 645-661, 2017.

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

NABESHIMA, E. H.; GROSSMANN, M. V. E. Functional properties of pregelatinized and cross-linked cassava starch obtained by extrusion with sodium trimetaphosphate. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 347-353, 2001.

NEELIKON, Disponível em: <https://www.neelikon.com/>. Acesso em: 03 de fevereiro de 2020.

NERÍN, C. et al. Antioxidant active food packaging and antioxidant edible films. Oxidation in foods and beverages and antioxidant applications. Management in different industry sectors. **Reference & Research Book News**, v. 2, p. 496-515, 2010.

NGUYEN, T. T. H. et al. Facile preparation of water soluble curcuminoids extracted from turmeric (*Curcuma longa* L.) powder by using steviol glucosides. **Food Chemistry**, v. 214, p. 366-373, 2017.

OLIVATO, J. B. et al. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2614-2618, 2012.

OLIVATO, J. B. et al. Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 1705-1710, 2013.

OTONI, C. G. et al. Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables—A Review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 16, p. 1151-1169, 2017.

PARI, L.; TEWAS, D.; ECKEL, J. Role of curcumin in health and disease. **Archives of Physiology and Biochemistry**, v. 114, n. 2, p. 127-149, 2008.

PARK, S.; ZHAO, Y. Incorporation of a High Concentration of Mineral or Vitamin into Chitosan-Based Films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, n. 7, p. 1933-1939, 2004.

PEGG, R. B. Measurement of primary lipid oxidation products. **Handbook of Food Analytical Chemistry**, v. 1-2, p. 515-529, 2005.

PIZZOLI, A. P. D. O. et al. The effect of gelatin amount on the properties of PLA/TPS/gelatin extruded sheets. **Polímeros**, v. 27, n. 1, p. 27-34, 2017.

RAGHAVENDRA, G. M. et al. Microbial resistant nanocurcumin-gelatin-cellulose fibers for advanced medical applications. **RSC Advances**, v. 4, p. 3494-3501, 2013.

RAQUÉZ, J. M. et al. In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 9, p. 1747-1754, 2008.

ROBERTSON, G. L. **Food Packaging: Principles and Practice**, 2nd ed.; Taylor & Francis/CRC Press: Boca Raton, FL, USA, p. 550, 2006.

ROMAN, M. J.; DECKER, E. A.; GODDARD, J. M. Performance of Nonmigratory Iron Chelating Active Packaging Materials in Viscous Model Food Systems. **Journal of Food Science**, v. 80, n. 9, p. 1965-1973, 2015.

ROSA, D. S. et al. The influence of starch gelatinization on the rheological, thermal, and morphological properties of poly( $\epsilon$  - caprolactone) with corn starch blends. **Materials Science and Engineering**, v. 24, p. 663-670, 2004.

SCAPIM, M. R. S. **Produção, caracterização, aplicação e biodegradabilidade de filmes de blendas de amido e poli(butileno adipato-co-tereftalato) produzidos por extrusão**. Dissertação (Doutorado em Ciências de Alimentos). 143f. Universidade Estadual de Londrina, 2009.

SEO, S. W. et al. Preparation and pharmacokinetic evaluation of curcumin solid dispersion using Solutol® HS15 as a carrier. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 424, p. 18-25, 2012.

SHAHLARI, M.; LEE, S. Mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid) blended with organically modified silicate layers. **Polymer Engineering Science**, v. 52, n. 7, p. 1420-1428, 2012.

SHI, R. et al. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 748-755, 2007.

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, p. 763-770, 2008.

SHIRAI, M. A.; ZANELA, J.; YAMASHITA, F. Propriedades mecânicas de laminados biodegradáveis de amido e poli(ácido láctico) adicionados de ácidos carboxílicos. **REBRAPA**, v.5, n. 2, p. 26-31, 2014.

SILVA, M. N. et al. Physical and morphological properties of hydroxypropyl methylcellulose films with curcumin polymorphs. **Food Hydrocolloids**, v. 97, p. 1-10, 2019.

SILVA-BUZANELLO, R. A. et al. Validation of an Ultraviolet–visible (UV–Vis) technique for the quantitative determination of curcumin in poly(L-lactic acid) nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 172, p. 99-104, 2015.

SILVA-LEYTON, R. et al. Polyethylene/graphene oxide composites toward multifunctional active packaging films. **Composites Science and Technology**, v. 184, p. 1-10, 2019.

SOUSA, A. L. et al. A complete evaluation of thermal and oxidative stability of chia oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 130, p. 1307-1315, 2017.

SOUZA, M. L.; MENEZES, H. C. Otimização do processo de extrusão termoplástica da mistura castanha do Brasil com farinha de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 659-667, 2008.

TIAN, F.; DECKER, E. A.; GODDARD, J. M. Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies. **Food & Function**, v. 4, n. 5, p. 669-680, 2013.

TUBA, A.; ILHAMI, G. Antioxidant and radical scavenging properties of curcumin. **Journal of Chemico–Biological Interactions**, v. 174, p. 27-37, 2008.

VOLP, A.C.P.; RENHE, I.R.T.; STRINGUETA, P.C. Pigmentos Naturais Bioativos. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 1, p. 157-166, 2009.

WAN, S. et al. Improved Bioavailability of Poorly Water-Soluble Drug Curcumin in Cellulose Acetate Solid Dispersion. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 13, n. 1, p. 159-166, 2012.

WANG, S. et al. Synthesis of water-soluble curcumin derivatives and their inhibition on lysozyme amyloid fibrillation. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 190, p. 89–95 2018.

WITT, U. et al. Biodegradation of aliphatic-aromatic copolyesters: evaluation of the final biodegradability and ecotoxicological impact of degradation intermediates. **Chemosphere**, v. 44, p. 289-299, 2001.