

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

SABRINA SILVA DE CAMPOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE
TPS/PBAT ADICIONADOS DE CURCUMINA POR EXTRUSÃO
REATIVA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2017

SABRINA SILVA DE CAMPOS

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE
TPS/PBAT ADICIONADOS DE CURCUMINA POR EXTRUSÃO
REATIVA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso superior de Engenharia de Alimentos do Departamento Acadêmico de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, Campus Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro de Alimentos.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Porto Ineu

Co-orientadora: Eng^a Thaysa Fernandes Moya Moreira

CAMPO MOURÃO

2017



TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ATIVOS DE TPS/PBAT ADICIONADOS DE CURCUMINA POR EXTRUSÃO REATIVA

POR

SABRINA SILVA DE CAMPOS

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 01/12/2017 às 15:00 hrs como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof. Dr. Rafael Porto Ineu

Orientador

Prof.^a Dr.^a. Mirela Vanin dos Santos Lima

Membro da banca

Prof.^a Msc. Mirian Sousdaleff Laczkowski

Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

AGRADECIMENTOS

À Deus, agradeço o dom da vida, por conduzir meus caminhos, abençoar e permitir que eu vença as dificuldades para que alcance meus objetivos.

À minha família que sempre torceu por mim e esteve presente. Aos meus pais, Mauro e Irene, por todo suporte, apoio e incentivo nesses anos. Minhas irmãs, Sara e Patrícia, por estarem comigo, apoiando minhas decisões, me ajudando e aconselhando.

Aos orientadores Fernanda e Rafael, por toda atenção, paciência e dedicação ao trabalho, sempre compartilhando um pouco de seus conhecimentos. À banca professoras Mirela e Mirian, pelas sugestões e contribuições ao meu trabalho.

Ao Marcos, a Thaysa e a Tamires que auxiliaram no desenvolvimento das análises e os ensinamentos compartilhados que foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus queridos amigos, Anielle, Cristiane e Cristhian que a faculdade nos uniu e juntos dividimos os desesperos, as angustias, os momentos felizes, os choros e aqueles risos constantes que estarão para sempre guardados em minha memória. E também aos outros amigos que conheci e que de alguma forma ajudaram a tornar a graduação uma experiência única.

Aos professores do Departamento Acadêmico de Alimentos, por sempre estarem dispostos a contribuir com seus ensinamentos, sendo grandes exemplos de profissionais para nós.

Enfim, à todos sem exceção que acrescentaram algo a minha caminhada e contribuíram para a conclusão deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

CAMPOS, S. S. **Produção e caracterização de filmes ativos de TPS/PBAT adicionados de curcumina por extrusão reativa**. 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2017.

Filmes ou embalagens ativas são materiais que interagem com o produto alimentício detendo possíveis reações relacionadas à deterioração ou alteração de características sensoriais ou nutricionais no alimento, pois possuem em sua formulação compostos antioxidantes ou antimicrobianos. Materiais biodegradáveis têm sido muito explorados para produção de embalagens por extrusão e sopro, como por exemplo, blendas de amido termoplásticos (TPS) e poli(butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), que contudo não apresentam miscibilidade adequada. Para contornar tal fato, o ácido cítrico tem sido utilizado para esterificar o amido e aumentar a compatibilidade com o PBAT. Todavia, poucos estudos são encontrados na literatura avaliando a produção de materiais compostos por PBAT/TPS para uso como embalagens ativas em alimentos. A curcumina, extraída a partir dos rizomas da *Curcuma longa* L. (popularmente conhecida como açafrão-da-terra) é um composto polifenólico com elevada atividade antioxidante, sendo interessante sua aplicação em embalagens ativas. Assim, o presente trabalho teve por objetivo produzir e caracterizar filmes biodegradáveis de TPS/PBAT por extrusão reativa com ácido cítrico adicionados de curcumina. Para avaliar o efeito da adição da curcumina (0,5% e 0,75% com relação à formulação total) foram realizadas análises para determinar a atividade antioxidante (Fenólicos Totais) dos filmes, cor (colorímetro), a microestrutura (Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV), as propriedades térmicas (*Differential Scanning Calorimetry*, DSC), a interação entre os componentes (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance*, FTIR-ATR), propriedades mecânicas (ensaio de tração), bem como a hidrofiliidade dos filmes (solubilidade em água). Os resultados demonstraram que a curcumina mesmo após ser submetida as condições de cisalhamento, pressão e temperatura elevados na extrusão, ainda apresenta elevada atividade antioxidante. Com os resultados das propriedades mecânicas, de FTIR-ATR e de solubilidade percebeu-se uma menor efetividade da reação de esterificação do amido pelo ácido cítrico, conseqüentemente uma menor reticulação do amido. Possivelmente tal efeito foi devido à interferência da curcumina na ação do ácido cítrico. Esse efeito também foi verificado nas micrografias de superfície dos filmes com curcumina, onde os grânulos de amido ficaram visivelmente aparentes resultado da diminuição da reticulação.

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

ABSTRACT

CAMPOS, S. S. **Production and characterization of active TPS / PBAT films added by curcumin by reactive extrusion.** 41f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná (UTFPR). Campo Mourão, 2017.

Active films or packaging are materials that interact with the food product detaining possible reactions related to the deterioration or alteration of sensorial or nutritional characteristics in the food, because they have in their formulation antioxidant or antimicrobial compounds. Biodegradable materials have been very explored for production of packaging by extrusion and blow, for example blends of thermoplastic starch (TPS) and poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT), which however do not present adequate miscibility. To bypass such fact, citric acid has been used to the esterification of the starch and to increase the compatibility with PBAT. However, few studies are found in the literature evaluating the production of compound materials by PBAT/TPS for use as active packaging for food. Curcumin, obtained from the rhizomes of the *Curcuma longa* L. (popularly known earth tumeric) is a polyphenolic compound with high antioxidant activity, being its application in active packaging very interesting. Thereby, the present study had the objective to produce and to characterize biodegradable films of TPS/PBAT by reactive extrusion with citric acid, added to curcumin. To evaluate the effect of the addition of curcumin (0,5% and 0,75% with regard to total formulation). Analysis were performed to determine the antioxidant activity (total phenolics) of films, color (colorimeter), the microstructure (Scanning Electron Microscopy, MEV) the thermal properties (Differential Scanning Calorimetry, DSC), the interaction among the components (Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance, FTIR-ATR), mechanical properties (traction trial) as well as the hydrophilicity of films (solubility in water). The results demonstrate that curcumin even after being subjected to the conditions of shearing, high pressure and temperature in the extrusion, still presents high antioxidant activity. With the results of the mechanical properties, FTIR-ATR and solubility realized a lower effectiveness of the reaction of esterification of the starch by the citric acid, consequently a less starch crosslinking. Possibly such effect was due to the interference of curcumin in the action of the citric acid. This effect also was checked in the micrographs of surface of the films with curcumin, where the starch grains stayed visibly apparent result of the decrease of the reticulation.

Keywords: Biodegradable films, Polymer blends, curcumin, antioxidant.

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura química (a) Amilose, (b) amilopectina.....	15
Figura 2. Estrutura molecular do ácido cítrico.	17
Figura 3. Esquema representativo da técnica de produção de filme por film casting	18
Figura 4. Esquema representativo do processo de extrusão e sopro.	19
Figura 5. Esquema representativo dos fluxos de polímero e ar dentro da câmara de sopro.	19
Figura 6. Estrutura química da Curcumina.....	21
Figura 7. Etapas de elaboração dos filmes. A- Peletes B- Peletes Triturados C- Balão formado durante a extrusão-sopro	24
Figura 8. Imagem representativa da distância inicial entre as garras do probe.	25
Figura 9. Gráfico de força versus deformação obtido na análise de propriedades mecânicas em texturômetro.	26
Figura 10. Filmes elaborados A- BF, B- BFC1, C- BFC2	29
Figura 11. Termogramas de DSC da curcumina, BF, BFC1 e BFC2.	31
Figura 12. Termogramas de TGA/DTG dos filmes (BF, BFC1 e BFC2) e da curcumina.....	32
Figura 13. Espectros de FTIR da curcumina e dos filmes BF, BFC1 e BFC2.	33
Figura 14. Micrografias das superfícies dos filmes a)BF, b)BFC1, c) BFC2. Magnificação 800x	34
Figura 15. Micrografias das fraturas dos filmes a)BF, b)BFC1, c) BFC2. Magnificação 500x	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Estudos envolvendo a produção de embalagens contendo compostos antioxidantes por extrusão	20
Tabela 2. Estudos relacionados à produção de filmes contendo curcumina.....	22
Tabela 3. Formulações dos filmes de PBAT/TPS.	23
Tabela 4. Parâmetros da análise de cor dos filmes.....	29
Tabela 5. Propriedades mecânicas dos filmes com e sem adição de curcumina (CUR)	30
Tabela 6. 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.	32
Tabela 7. Determinação de fenólicos totais para os filmes BF, BFC1 e BFC2	35
Tabela 8. Percentual de Solubilidade em água dos filmes BF, BFC1 e BFC2	36

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral.....	13
2.2 Objetivos específicos	13
3 REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 Embalagens biodegradáveis.....	14
3.2 Amido.....	14
3.3 PBAT	16
3.4 Ácido cítrico como compatibilizante	16
3.5 Processamento de embalagens biodegradáveis	17
3.6 Embalagens ativas antioxidantes	19
3.7 Filmes adicionados de curcumina.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	23
4.1 Materiais	23
4.2 Produção dos filmes	23
4.3 Caracterização de Cor.....	24
4.4 Propriedades Mecânicas	24
4.5 Caracterização Térmica.....	26
4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).....	27
4.7 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)	27
4.8 Atividade Antioxidante dos filmes produzidos.....	27
4.9 Caracterização da Solubilidade em Água dos filmes	28
4.10 Análises Estatísticas	28
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	29

5.1 Caracterização de Cor	29
5.2 Propriedades Mecânicas	30
5.3 Caracterização Térmica	30
5.4 Espectroscopia De Infravermelho Com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).....	33
5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	34
5.6 Atividade Antioxidante dos filmes produzidos.....	35
5.7 Caracterização da Solubilidade em Água dos filmes.....	35
6 CONCLUSÃO	37
7 REFERENCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

Polímeros sintéticos convencionais, obtidos através de derivados do petróleo, apresentam ampla utilização pela sociedade devido a características como elevada resistência mecânica bem como baixos custos de produção e 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 os impactos principalmente ao meio ambiente (FONSECA, 2014).

Contraopondo 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. A aplicação de amido na produção de filmes biodegradáveis se dá pela capacidade das moléculas de amilose para formar filmes, já que em solução, tendem a se aproximar, unindo-se através de ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. O poli (butileno adipato-co-tereftalato) (PBAT), comercialmente conhecido como Ecoflex® (BASF), é um copoliéster aromático-alifático biodegradável bastante utilizado no processo de extrusão por formar filmes com resistência mecânica elevada (BRITO, 2013).

Uma forma de aprimorar as propriedades dos materiais formados por blendas de TPS/PBAT é a utilização de compatibilizantes, como o ácido cítrico, que levam a uma redução na tensão interfacial causada pela diferença de polaridade entre polímeros que são incompatíveis a nível molecular, tais como amido (hidrofílico) e PBAT (hidrofóbico). O ácido cítrico promove, durante o processo de extrusão, reações de esterificação do amido que podem levar em seguida à um processo de reticulação entre as moléculas. As novas estruturas moleculares geradas permitem que o material apresente menor solubilidade em água, além da compatibilização entre os polímeros da blenda (GARCIA et al., 2014). Os filmes de TPS/PBAT têm

sido aplicado como embalagens de alimentos com sucesso, como por Andrade-Molina et al. (2013) que aplicaram embalagens de TPS/PBAT contendo sorbato de potássio no armazenamento de massa de lasanha fresca. Os autores observaram uma preservação adequada da massa fresca por até 30 dias.

A principal causa da deterioração de uma grande variedade de alimentos é a oxidação lipídica e crescimento microbiano dentro da embalagem. A adição direta de antioxidantes e/ou agentes antimicrobianos, à formulação do alimento, 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 alguns antioxidantes naturais destaca-se a curcumina que é extraída a partir dos tubérculos da cúrcuma (*Curcuma longa* L.). 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 (FILHO et al., 2000).

A proposta do presente trabalho foi de produzir filmes biodegradáveis pelo método de extrusão por sopro com diferentes concentrações de curcumina, como forma de aproveitar o potencial antioxidante deste composto e avaliar sua interferência nas propriedades químicas, físicas, morfológicas, mecânicas e térmicas dos filmes, bem como avaliar o efeito antioxidante dos filmes após o processamento.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir e caracterizar filmes biodegradáveis de amido termoplástico/ poli(butileno adipato-co-tereftalato) (TPS/PBAT) adicionados de curcumina.

2.2 Objetivos específicos

- Produzir filmes biodegradáveis de TPS/PBAT por extrusão reativa e sopro, adicionados de curcumina 0,5% e 0,75% (com relação ao polímero total) e um filme controle (sem curcumina);
- Realizar a análise de cor dos filmes produzidos e determinar a atividade antioxidante com relação aos compostos fenólicos totais;
- Caracterizar as propriedades mecânicas dos filmes através dos ensaios de tração (resistência máxima a tração (MPa), alongamento na ruptura (%) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa);
- Caracterizar as propriedades térmicas dos filmes por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) e a interação entre os componentes através da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR).
- Avaliar a microestrutura dos filmes produzidos por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Caracterizar a hidrofiliabilidade dos materiais pela solubilidade em água;

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Embalagens biodegradáveis

A utilização de embalagens se dá principalmente por sua funcionalidade, já que protegem o produto preservando suas características durante o armazenamento. Dessa maneira, tem se buscado alternativas que reduzam o impacto ambiental ocasionado por materiais plásticos convencionais. Dentre as possibilidades encontram-se as embalagens biodegradáveis, por serem produzidas a partir da combinação de polímeros com taxa de biodegradação considerável, tornam-se alternativas viáveis para redução de danos causados ao meio ambiente (LANDIM et al.,2016).

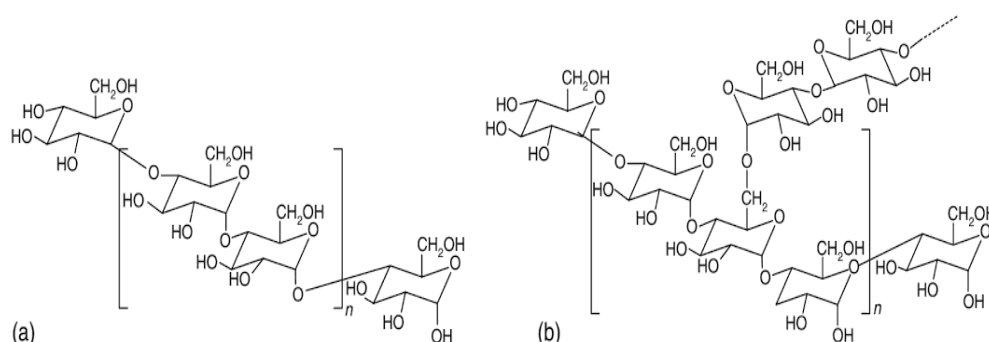
A biodegradação é definida como uma decomposição de substâncias pela ação de microorganismos. Nesse processo substâncias químicas orgânicas são convertidas a compostos simples, como o dióxido de carbono (CO₂), H₂O, entre outros, naturalmente em um curto tempo (LUCAS, 2008).

Como há limitação para produzir estes filmes pelo fato de que parte dos polímeros degradáveis apresentam custo elevado e limitada capacidade de produção, pode ser realizada a incorporação de biopolímeros como o amido, através da elaboração de blends. O amido de mandioca vem se destacando entre os biopolímeros por ser uma matéria-prima abundante em países tropicais, além de apresentar menor preço de comercialização quando comparado ao amido de milho (BRANDELERO, 2013).

3.2 Amido

O amido é um polissacarídeo biodegradável, renovável e atóxico composto por duas macromoléculas diferentes, amilose e amilopectina em proporções que variam dependendo da fonte botânica. A amilose é formada basicamente por cadeias lineares constituídas de ligações α (1,4), enquanto a amilopectina é altamente ramificada com ligações do tipo α (1,6) (AVÉROUS, 2004).

Figura 1. Estrutura química (a) Amilose, (b) amilopectina



Fonte: Carvalho (2008).

A utilização do amido vai além do consumo em alimentos e grande parte é utilizado por indústrias papeleiras, têxteis, farmacêuticas e químicas. Dentre suas várias aplicações, o amido é um biopolímero que vem sendo utilizado na fabricação de filmes biodegradáveis por ser de baixo custo, abundante, biodegradável e comestível (MALI et al., 2002).

A gelatinização e a fusão são dois fenômenos utilizados para a obtenção de um material termoplástico a partir do amido. Esses processos possibilitam a destruição da organização dos grânulos de amido, obtendo-se assim uma matriz polimérica homogênea e amorfa (BALAN, 2013).

O amido termoplástico (TPS) é obtido pela ruptura e plastificação do amido nativo, para isso são adicionados água e/ou plastificante, aplicando energia termomecânica de forma contínua em um processo de extrusão. Entretanto, esse tipo de material apresenta um forte caráter hidrofílico, o que ocasiona em propriedades mecânicas ruins. Para melhorar essas propriedades a solução é utilizá-lo em combinação com outros polímeros (AVÉROUS, BOUQUILLON, 2004).

As blendas (misturas físicas) poliméricas são feitas a partir da combinação de polímeros para obtenção de propriedades que não são encontradas em um só material. Dessa forma, se obtém um material com as propriedades desejadas, sem um custo elevado aplicado no desenvolvimento da síntese de novos polímeros. As blendas feitas através de mistura mecânica podem ser processadas por extrusão (LUNA et al., 2015).

3.3 PBAT

O poli(butileno adipato-co-tereftalato) PBAT é um copoliéster aromático-alifático que possui uma cadeia linear e é formado a partir da reação de policondensação do poli(butileno adipato) e do poli(butileno tereftalato), sendo que os monômeros alifáticos permitem boa biodegradabilidade e flexibilidade, enquanto os monômeros aromáticos colaboram para boa estabilidade térmica e propriedades mecânicas (GUO et al., 2015).

O PBAT é um polímero completamente biodegradável e apresenta um processo de degradação acelerado, podendo se degradar em algumas semanas em contato com o meio ambiente através da ação de enzimas naturais (BASTARRACHEA et al., 2010). Esse polímero se destaca uma vez que pode ser utilizado na substituição de polímeros sintéticos não biodegradáveis levando em consideração fatores como o tempo de sua biodegradabilidade e as suas propriedades físicas. Também é um polímero compatível com outros materiais e ainda, é excelente para extrusão de filmes (LI et al., 2015).

Além de ser utilizado para fabricar filmes e revestimentos por extrusão, o PBAT têm sido empregado na fabricação de filmes agrícolas, filmes laminados para embalagens de alimentos rígidas e sacos para lixo (BASTARRACHEA et al., 2010).

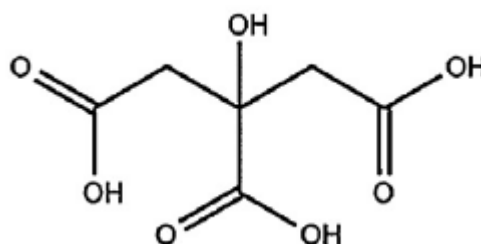
3.4 Ácido cítrico como compatibilizante

O ácido cítrico, também chamado de citrato de hidrogênio, é um ácido orgânico presente na maioria das frutas, principalmente limão e laranja. É o mais utilizado pela indústria alimentícia, por apresentar funções de acidulantes, antioxidantes, reguladores de acidez, flavorizantes, dentre outras. A via de obtenção mais utilizada é a via fermentativa, empregando-se o fungo *Aspergillus niger* (ZANON, 2016).

As blendas feitas a partir de polímeros heterogêneos, por exemplo, amido(hidrofilico) 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 E YAMASHITA, 2014).

O ácido cítrico possui uma molécula pequena e sua estrutura compõe-se de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos, o que justifica sua utilização como compatibilizante. Essa estrutura, dentre suas funcionalidades permite atuar como plastificante e agente de reticulação (GARCIA et al., 2011).

Figura 2. Estrutura molecular do ácido cítrico.



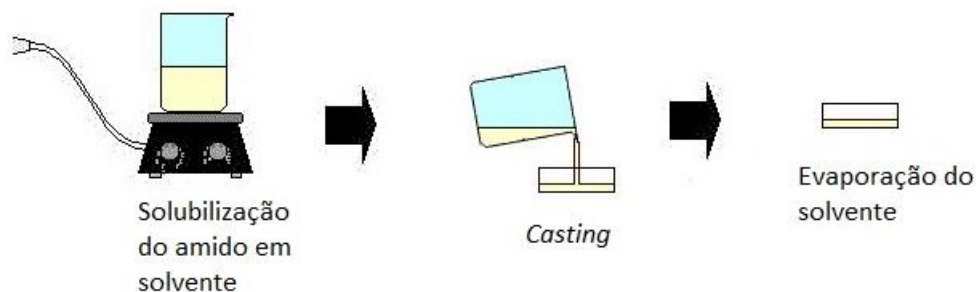
Fonte: Garcia et al. (2014).

Olivato et al. (2012) fizeram um estudo utilizando ácido cítrico e anidrido maleico como compatibilizantes em blendas de amido TPS e PBAT obtidas por extrusão e observaram que ambos permitiram que as formulações superassem as deficiências causadas pelas incompatibilidades obtidas da combinação de TPS com PBAT.

3.5 Processamento de embalagens biodegradáveis

Uma das técnicas para obtenção de filmes é a chamada *film casting*, sendo considerada uma técnica de “via úmida”. Como se observa na Figura 3, em um estágio inicial o polímero é solubilizado em um solvente, no caso do amido é realizada a sua gelatinização em água, para num segundo estágio a solução ser depositada em um recipiente adequado onde na terceira etapa ocorre a evaporação do solvente, formando finalmente a película, ou filme (HERNANDEZ-IZQUIERDO, KROCHTA2008; JIMENEZ et al., 2012).

Figura 3. Esquema representativo da técnica de produção de filme por *film casting*



Fonte: adaptado de Larotonda (2002).

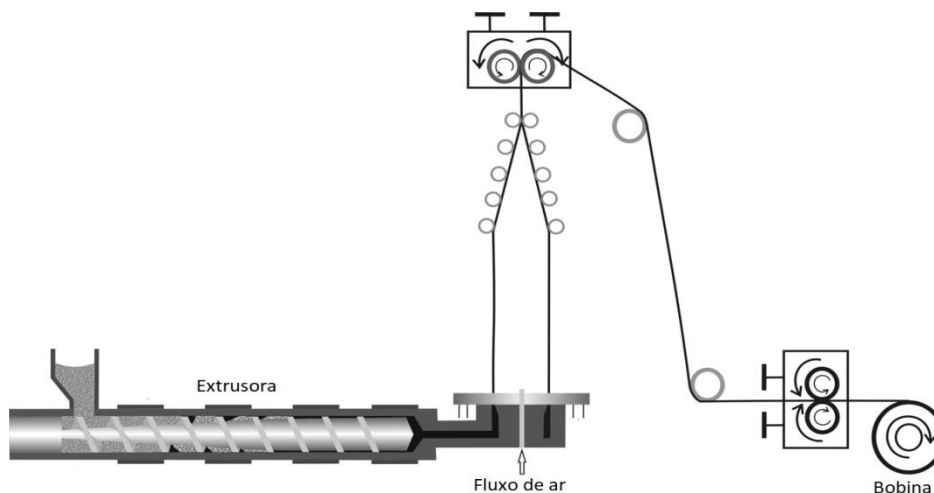
Já a extrusão é considerado um "processo a seco" que depende do comportamento termoplástico do polímero a ser processado. A extrusão é uma operação versátil e de baixo custo que converte energia mecânica em energia térmica, utilizada no processamento de materiais poliméricos (SCAPIM, 2009). Esse processo consiste em um aquecimento contínuo para misturar, plasticizar e gelatinizar o amido, desnaturando materiais proteicos e dando origem a novas estruturas (CARVALHO et al., 2012).

A maioria dos plásticos sintéticos, tais como os filmes de LDPE (*Low Density Polyethylene*, ou polietileno de baixa densidade), são processados em extrusoras e geralmente passam por duas ou mais extrusoras antes da obtenção do produto finalizado. Portanto, 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).

Na Figura 4, onde o processo de extrusão e sopro é representado observa-se que 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. Na Figura 5 é

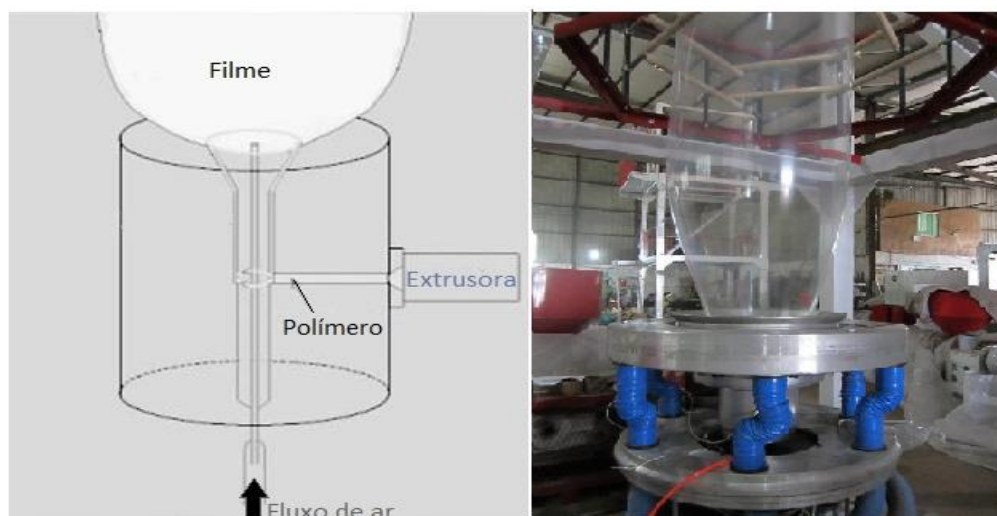
apresentado um esquema com maior detalhe da câmara de sopro onde os fluxos de polímero e de ar ocorrem de forma concêntrica.

Figura 4. Esquema representativo do processo de extrusão e sopro.



Fonte: Adaptado de Li et al. (2014).

Figura 5. Esquema representativo dos fluxos de polímero e ar dentro da câmara de sopro.



Fonte: Adaptado de Wang e Padua 2003 e Ruian Chuangli Machinery Co., Ltda (2017).

3.6 Embalagens ativas antioxidantes

Buscando atender um mercado consumidor cada vez mais exigente, a indústria alimentícia além de se preocupar com as boas práticas de fabricação, também tem buscado acondicionar os produtos em embalagens que protegem e

conservam o alimento durante o período de estocagem, garantindo ao consumidor um produto saudável. Pensando nisso, intensificaram-se os estudos no desenvolvimento de embalagens que apresentem interações desejáveis com o produto, as chamadas embalagens ativas (MORAES et al., 2007).

A embalagem ativa incorpora componentes que liberam ou absorvem substâncias dentro ou a partir do alimento embalado para prolongar a vida útil e para manter a condição do produto, tendo uma funcionalidade além de apenas fornecer uma barreira para fatores externos prejudiciais. Um dos aditivos que vem sendo empregado são os antioxidantes como forma de melhorar a estabilidade de produtos alimentares sensíveis à oxidação (GOMEZ-ESTACA et al., 2014).

De acordo com Gomez-Estaca et al. 2014, poucos estudos sobre a produção de embalagens com propriedades antioxidantes por extrusão são encontrados na literatura. Os autores descrevem os trabalhos encontrados na Tabela 1 como exemplos do desenvolvimento encontrado.

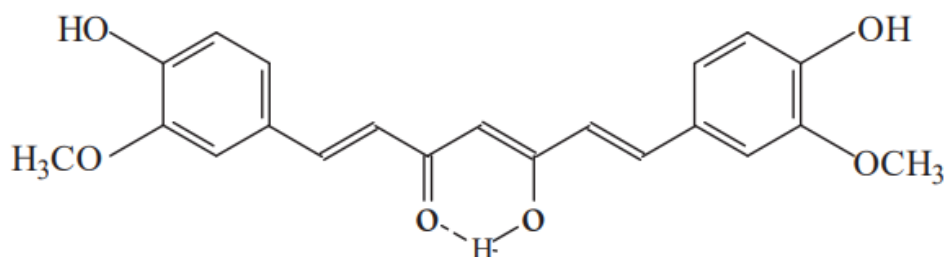
Tabela 1. Estudos envolvendo a produção de embalagens contendo compostos antioxidantes por extrusão (GOMEZ-ESTACA et al., 2014)

Composto antioxidante	Material polimérico	Referência
Extrato de alecrim	Polipropileno	Tovar et al. 2005
α -tocoferol	Ácido polilático (PLA)	Byun, Kim e Whiteside (2010)
α -tocoferol	Polipropileno	Wessling et al. 2009
α -tocoferol	Polietileno	Restrepo et al. 2009
Catequina, quercetina e extrato de chá	Copolímero de etileno e álcool vinílico (EVOH)	Lopez de Dicastillo et al. 2010 e 2011

3.7 Filmes adicionados de curcumina

A curcumina (1,7-bis-(4-hidroxi-3-metoxifenil)-hepta-1,6-dieno-3,5-diona, Figura 6) é o principal componente obtido da *Curcuma Longa* (popularmente conhecida como açafrão da terra) e amplamente utilizado como aditivo alimentar de coloração amarelo–alaranjado. Esse composto fenólico hidrofóbico possui várias funcionalidades que vem sendo estudadas, como atividade antioxidante, antimicrobiana e demais atividades biológicas (SUN et al., 2002).

Figura 6. Estrutura química da Curcumina.



Fonte: Volp et al. (2009).

A curcumina não apresenta solubilidade em água, em condições ácidas e neutras. Contudo, é solúvel em acetona, metanol e etanol. É reconhecida como composto GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pelo FDA (*Food and Drug Administration*), além de ser declarado não haver efeitos tóxicos relacionados (KOCAADAM & SANLIER 2017). Seu mecanismo de ação antioxidante se dá por captação de radicais livres, bloqueando tais radicais pela doação de um átomo de hidrogênio (EMBUSCADO, 2015).

A curcumina tem sido amplamente empregada em filmes poliméricos, como apresentado na Tabela 2. Pode-se notar que a maioria dos trabalhos utilizam a técnica de *film casting*. Como para formação dos filmes por tal técnica é necessário o uso de um solvente para o polímero, que em sua maioria é a água, existe a limitação da solubilização da curcumina, devido à sua baixa solubilidade em água. Desta forma percebe-se que a maioria das pesquisas utiliza um segundo solvente, que é solúvel em água e também capaz de solubilizar inicialmente a curcumina. Por exemplo, no trabalho desenvolvido por Bitencourt et al. 2014 a gelatina que é a matriz formadora do filme é solúvel em água, contudo a curcumina foi solubilizada em etanol para serem obtidos filmes com uma distribuição homogênea da curcumina em sua estrutura. Outros solventes utilizados são o DMSO (dimetilsulfóxido), DMF (dimetilformamida), acetona e líquidos iônicos como o cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio.

Tabela 2. Estudos relacionados à produção de filmes contendo curcumina.

Material do filme	Plastificante	Técnica de produção do filme	Solvente para curcumina	Referência
Gelatina	Sorbitol	<i>Film casting</i>	Etanol	Bitencourt et al 2014
Quitosana e micro cristais de celulose	-	<i>Film casting</i>	Dimetilsulfóxido	Bajpai et al 2015
Poliacrilonitrila	-	<i>Film casting</i>	Dimetilformamida	Govindaraj et al 2014
Celulose	-	Coagulação com água (precipitação)	cloreto de 1-alil-3-metilimidazólio	Luo et al 2012
Goma guar carboximetilada e gelatina	-	<i>Film casting</i>	Acetona	Manna et al 2015

A produção de filmes por extrusão permite com que a mistura dos componentes formadores do filme seja realizada pelo aquecimento e cisalhamento, evitando o uso de solventes, aumentando a possibilidade de aplicação da curcumina.

Tendo em vista a revisão apresentada, nota-se que a possibilidade de adição de curcumina a formulações de filmes processados por extrusão e sopro ainda não foi explorada. Desta forma, pretende-se com o presente trabalho caracterizar os filmes produzidos por extrusão e sopro, compostos por blendas de TPS/PBAT, compatibilizados por ácido cítrico contendo curcumina como antioxidante para uma possível aplicação como embalagem ativa.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O amido de mandioca (amilose $20,8 \pm 0,6$ %p/p, Indemil), o 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 (Sigma Aldrich) e os demais reagentes Folin-Ciocalteu (Sigma Aldrich), ácido gálico (Sigma Aldrich), carbonato de sódio (Vetec), etanol (P.A. Neon) para as análises foram fornecidos pelo Laboratório de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos da UTFPR - Campo Mourão - PPGTA.

4.2 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 (UEL) em extrusora piloto mono-rosca 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 3.

Tabela 3. 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 (Figura 7A) na mesma extrusora de elaboração dos filmes. Em seguida, os peletes foram triturados (Figura 7B) e reprocessados para formação dos filmes (Figura 7C).

Figura 7. Etapas de elaboração dos filmes. A- Peletes B- Peletes Triturados C- Balão formado durante a extrusão-sopro.



Fonte: Autoria própria.

4.3 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).

4.4 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas baseadas nos ensaios de tração (resistência máxima a tração (MPa), alongamento na ruptura (%)) e módulo de elasticidade ou de Young (MPa). Os testes foram feitos em Texturômetro Stable Micro Systems (modelo TA-XT Express), conforme os métodos e normas da *American Society for Testing and Material ASTM D882-91* (1996). As amostras (15 de cada formulação) foram cortadas com dimensões iguais a 5 x 1 cm. Antes dos

testes as amostras foram condicionadas a $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa igual a $53 \pm 2\%$ por 48 horas.

A resistência máxima à tração ($R_{\text{máx}}$, MPa) foi calculada através da Equação (1), que demonstra a relação entre a força máxima ($F_{\text{máx}}$) determinada na ruptura do corpo de prova e a área da seção transversal inicial do corpo de prova (A), que é dada pela espessura multiplicada pela largura do corpo de prova (L).

$$R_{\text{máx}} = \frac{F_{\text{máx}}}{A} = \frac{F_{\text{máx}}}{L \cdot e} \quad (1)$$

Sendo que:

$F_{\text{máx}}$ = Força máxima determinada (N)

A = Área da seção transversal do corpo de prova (mm^2)

e = Espessura do corpo de prova (mm)

L = Largura inicial do corpo de prova (mm)

A Equação (2) foi utilizada para calcular a elongação na ruptura, a partir da relação percentual entre elongação do corpo de prova na ruptura (E_{rup}) e a distância inicial entre as garras (D_{garras}) do *probe* (Figura 8):

Figura 8. Imagem representativa da distância inicial entre as garras do *probe*.



Fonte: Adaptado de Stable Micro Systems.

$$E = \frac{E_{\text{rup}}}{D_{\text{garras}}} * 100 \quad (2)$$

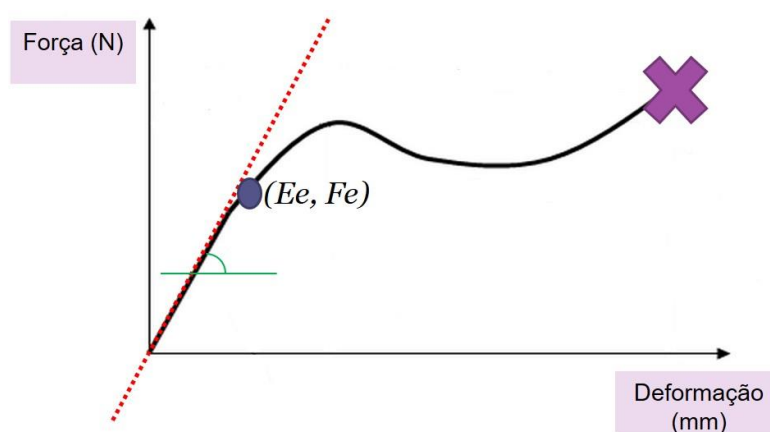
Onde:

E_{rup} = Elongação (mm)

D_{garras} = Distância inicial entre as garras (mm)

O módulo de Young (MPa) calculado através da Equação (3), foi determinado pelo coeficiente angular da região linear da curva de tração (Figura 8), ou região de deformação elástica, em função da deformação, representando a rigidez do material.

Figura 9. Gráfico de força versus deformação obtido na análise de propriedades mecânicas em texturômetro.



Fonte: Autoria própria.

$$MY = \frac{\left(\frac{F_e}{A}\right)}{(E_e/D_{garras})} \quad (3)$$

Sendo:

F_e = Força relativa ao ponto limite entre comportamento elástico e plástico (N)

A = Área da seção transversal do corpo de prova (mm^2)

E_e = Elongação relativa ao ponto limite entre comportamento elástico e plástico (mm)

D_{garras} = Distância inicial entre as garras (mm)

4.5 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, 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 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).

4.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

Os Espectros de FTIR foram obtidos em espectrômetro FTIR-ATR (Perkin Elmer, Frontier Spectrum 100) equipado com acessório de reflectância total atenuada (cristal de ZnSe). As amostras foram avaliadas em duplicata na faixa de 4000cm^{-1} , usando 32 acumulações e resolução de 2 cm^{-1} .

4.7 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

As análises de microestrutura dos filmes foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura (Philips, Modelo FEI Quanta 200) do laboratório de microscopia da Universidade Estadual de Londrina. Antes de revestir com uma camada de ouro, as amostras foram armazenadas a 25°C em um dessecador com CaCl_2 ($\approx 0\%$ UR) durante 3 dias. O revestimento foi feito em um *Sputter Coater* (BAL-TEC SCD 050). Foram obtidas imagens dos filmes após fratura com nitrogênio líquido (magnificação de 500x) e de superfície dos filmes (magnificação de 800x).

4.8 Atividade Antioxidante dos filmes produzidos

Para a extração dos compostos antioxidantes de cada filme, foi pesado 1g do filme e colocado em um tubo falcon com 20 mL de etanol, essa solução foi homogeneizada a 12.000 rpm (Ultra-Turrax, T25 IKA) por 20 minutos. Em seguida, a solução foi centrifugada a 6.000 rpm por 15 minutos e o sobrenadante foi coletado. A extração foi repetida nos sólidos resultantes até a coloração do sobrenadante ficar transparente e então estocou-se o que foi coletado sob refrigeração (-20°C) para as análises seguintes (FREITAS, 2015).

O conteúdo total de fenólicos dos filmes foi determinado através do método de Folin-Ciocalteu (Singleton & Rossi, 1965). Em um tubo de ensaio foram misturados: a fração de etanol extraída do filme (30 μL), água destilada (2.370 μL) e o reagente Folin-Ciocalteu (150 μL). Uma amostra em branco foi preparada substituindo a fração etanólica do filme por etanol. Depois de 2 minutos, 450 μL de solução de carbonato de sódio (15%) foi adicionado e os tubos de ensaio foram acondicionados ao abrigo de luz e permaneceram por 2 horas a temperatura ambiente. Enfim, as análises de absorvância foram realizadas a 765 nm utilizando Espectrofotômetro UV-VIS (Red Tide, modelo UV USB650, Ocean Optics). Uma curva padrão foi previamente preparada utilizando diferentes concentrações de ácido gálico (30 a 1.500 mg/L) e a absorvância determinada a 760 nm. O total de fenólicos foi expresso em miligrama de ácido gálico equivalente por 100g de filme ($\text{mg}_{\text{EAG}}/100\text{g}_{\text{filme}}$).

4.9 Caracterização da 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 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 (m_1 , g) e 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 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 (4).

$$\text{Solubilidade}(\%) = \frac{(m_1 - m_2)}{m_1} \times 100 \quad (4)$$

4.10 Análises Estatísticas

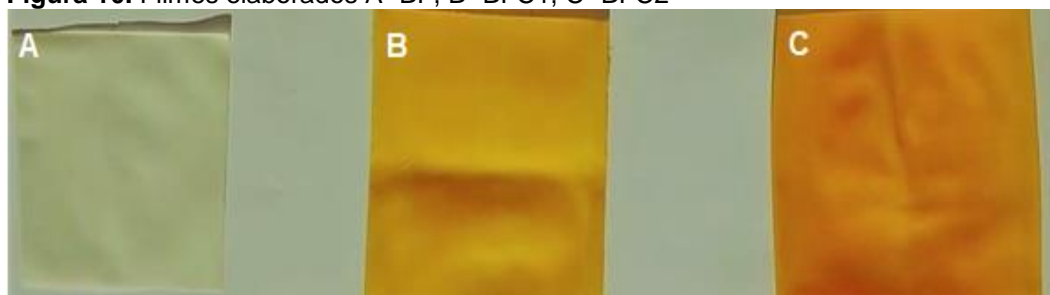
Para a análise estatística dos resultados foi utilizado o programa Statistica 7.0 (Statsoft, USA). onde foram feitas análises de variância (ANOVA) e teste de Tukey ao nível de 5% de significância ($p < 0,05$) para comparação das médias.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização de Cor

A adição de curcumina produziu filmes amarelos (Figura 10B, 10C) e que apresentaram diferenças na cor principalmente em relação a amostra controle.

Figura 10. Filmes elaborados A- BF, B- BFC1, C- BFC2



Fonte: Autoria própria.

Os parâmetros de cor resultantes apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre todas as amostras ($p < 0,05$), conforme mostrado na Tabela 4. A amostra controle apresentou uma aparência esbranquiçada, típica de blendas TPS/PBAT e o maior resultado de luminosidade ($L^* = 79,31$). Aumentando a quantidade de curcumina na formulação dos filmes, foi detectado 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 observado para a amostra controle. Por outro lado, as amostras de filme com adição de curcumina apresentaram uma tendência para o vermelho (valores positivos).

Tabela 4. 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

5.2 Propriedades Mecânicas

Na Tabela 5 estão apresentados os resultados obtidos para as propriedades mecânicas em termos de módulo de Young (MY), resistência máxima a tração ($R_{m\acute{a}x}$) e alongação na ruptura (E).

Tabela 5. Propriedades mecânicas dos filmes com e sem adição de curcumina (CUR)

Formulação	MY (MPa)	$R_{m\acute{a}x}$ (MPa)	E (%)
BF	24,03 ^a ± 3,26	4,41 ^a ± 0,58	27,86 ^a ± 5,89
BFC1	23,04 ^a ± 1,09	4,10 ^a ± 0,11	28,73 ^a ± 2,08
BFC2	33,17 ^b ± 1,96	6,66 ^b ± 0,33	39,98 ^b ± 3,82

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

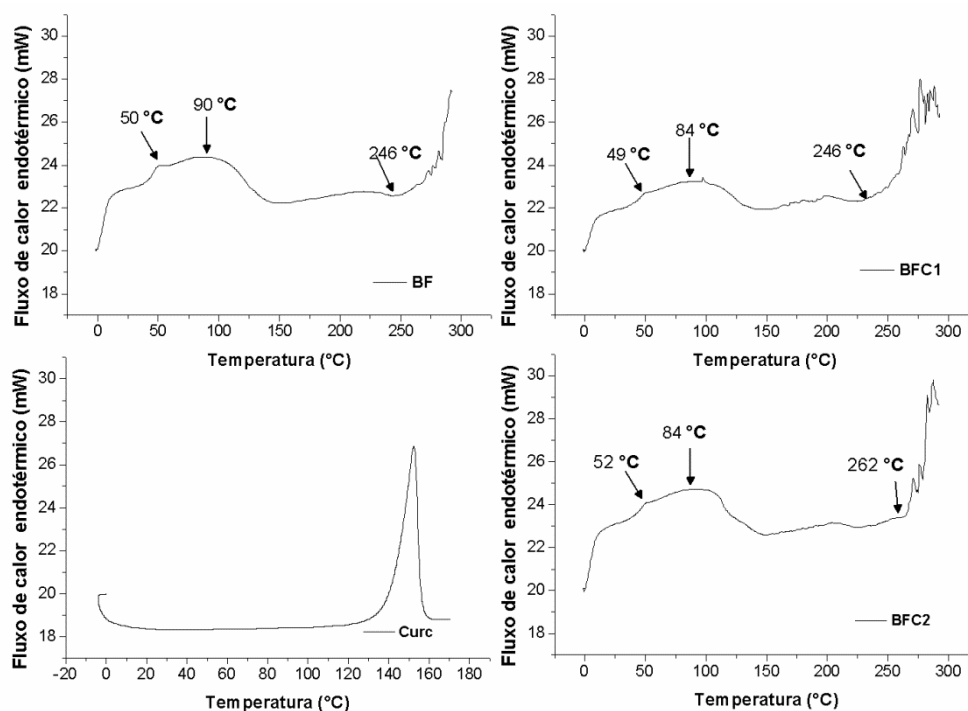
É possível notar que a adição de curcumina até 0,5% (BFC1) não afetou estatisticamente ($p > 0,05$) as propriedades mecânicas resultantes. Por outro lado, a adição de 0,75% de curcumina produziu um aumento significativo estatisticamente ($p < 0,05$) em todas as propriedades mecânicas. As características obtidas sugerem que o filme com 0,75% de curcumina é mais flexível do que as formulações controle e BFC1. De acordo com Garcia et al. (2011) a reticulação do amido pela ação do ácido cítrico diminui a resistência a tração e alongação na ruptura dos materiais TPS/PBAT. Como a curcumina em maior proporção (0,75%) influenciou na resistência do filme, possivelmente afetou a reticulação do amido. Além disso, tal comportamento não está associado a um possível efeito plastificante já que esse comportamento não foi detectado pelo DSC, como discutido a seguir.

5.3 Caracterização Térmica

Na Figura 11 estão apresentados os termogramas 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 11. Termogramas de DSC da curcumina, BF, BFC1 e BFC2.

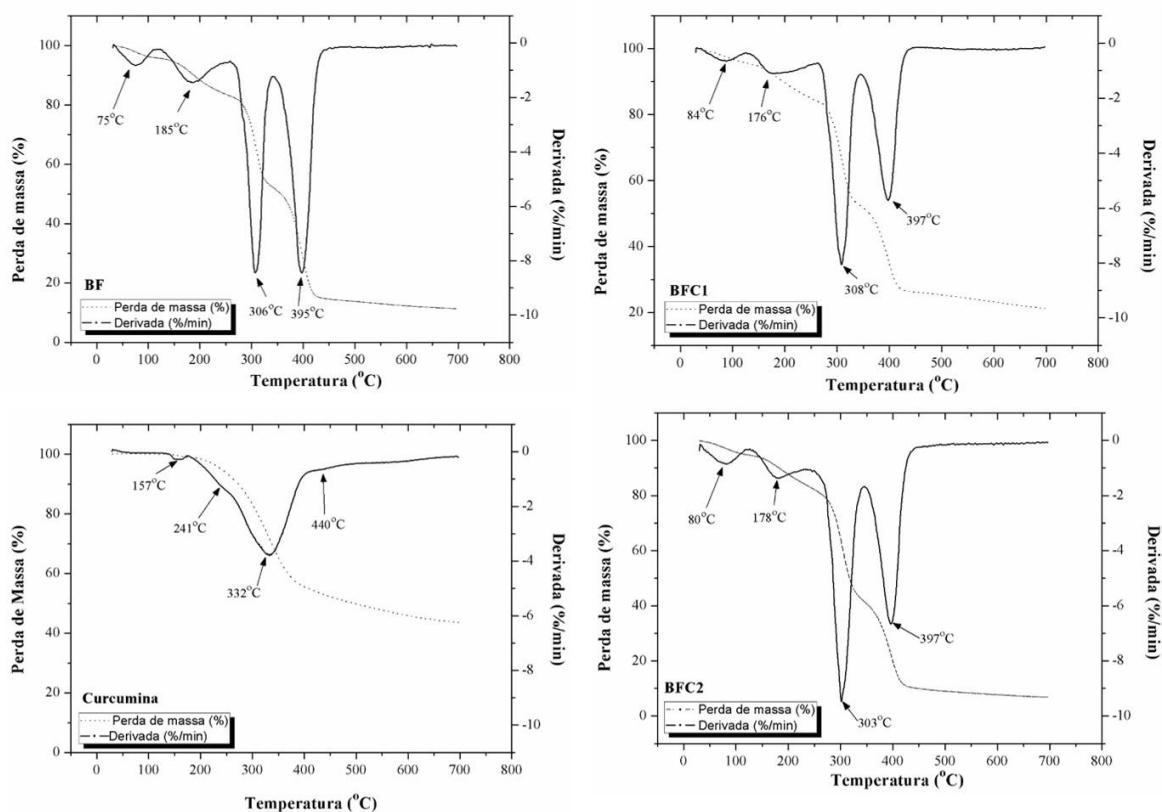


Fonte: Autoria própria.

Na Figura 12, 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 6 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 6 e na Figura 12 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 curcumina.



Fonte: Autoria própria.

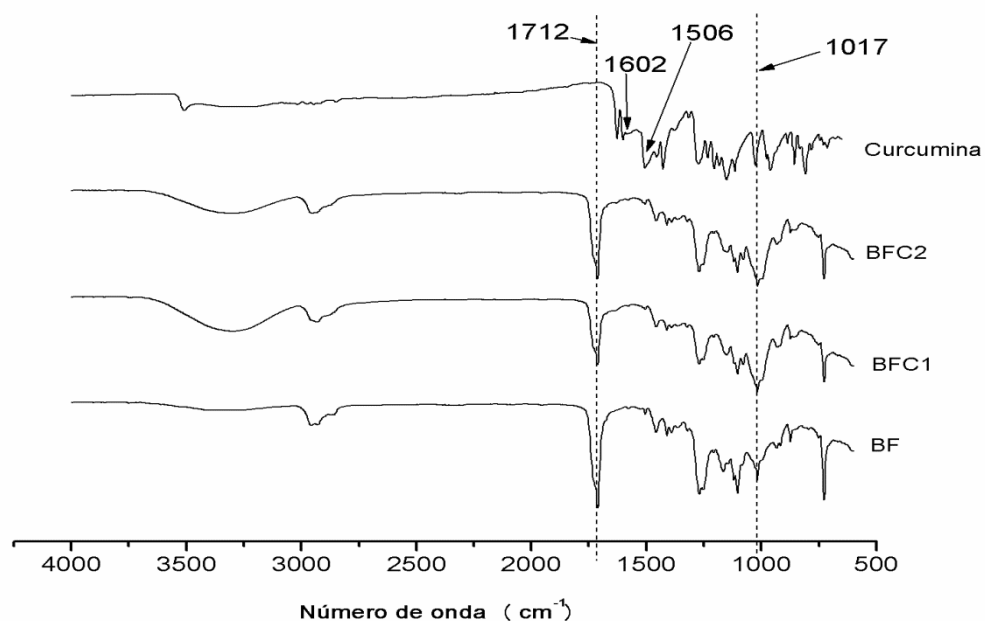
Tabela 6. Temperaturas iniciais e máximas relacionadas aos picos de degradação térmica do TPS e PBAT; perda de massa associada ao pico de degradação de cada polímero.

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

5.4 Espectroscopia De Infravermelho Com Transformada de Fourier por Reflexão Total Atenuada (FTIR-ATR)

Na Figura 13 são apresentados os espectros FTIR-ATR das amostras de filmes, bem como da curcumina pura.

Figura 13. Espectros de FTIR da curcumina e dos filmes BF, BFC1 e BFC2.



Fonte: Autoria própria.

Nos espectros de FTIR é possível identificar as bandas características da curcumina no espectro somente da curcumina pura. A banda característica de curcumina, relacionada ao anel aromático da ligação C-C, localizada em 1602 cm⁻¹ e para C=C localizada em 1506 cm⁻¹ (SILVA-BUZANELLO et al., 2016), estão visíveis no espectro da curcumina pura, com maior intensidade e possivelmente como a sua adição foi realizada em pequena quantidade o sinal apresenta intensidade fraca para as amostra BFC1 e BFC2.

A adição de curcumina nos filmes TPS/PBAT promoveu algumas modificações na intensidade da banda dos espectros FTIR. Pode-se notar que a banda localizada em 1712 cm⁻¹, relacionada ao grupamento C=O de ésteres (GARCIA et al., 2011), está presente em todas as amostras de filmes, porém sua intensidade é maior no filme de controle (BF) do que nos filmes adicionados com

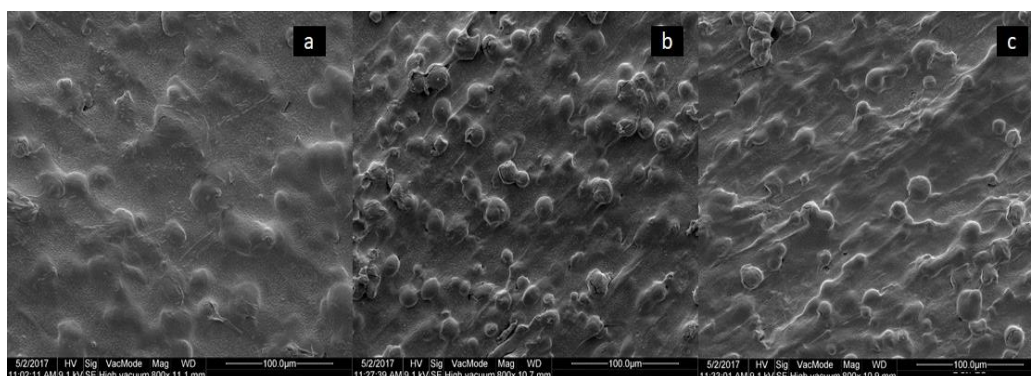
curcumina (BFC1 e BFC2). Este fato pode estar relacionado à interferência da curcumina na reação de esterificação do amido com ácido cítrico (SHI et al., 2007).

Outro ponto observado é a menor intensidade da banda localizada em 1017 cm^{-1} (C-O-C) da amostra controle (BF). De acordo com Shi et al (2007), a redução da intensidade nesta banda é um indicativo de alta hidrólise ácida das ligações glicosídicas do amido pela ação do ácido cítrico. Esse é outro indicativo de que a curcumina inibiu a ação do ácido cítrico nas moléculas de amido, provavelmente competindo pela interação através dos grupos hidroxilas para formar ligações de hidrogênio (WU et al., 2009).

5.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

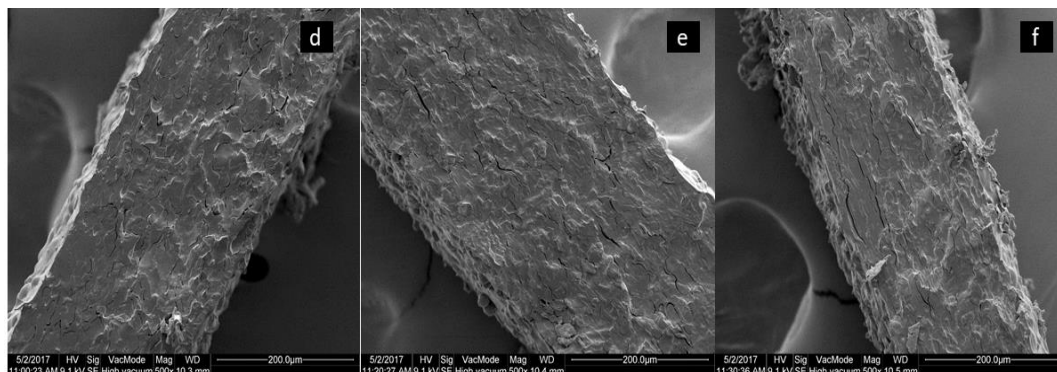
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da fratura dos filmes encontram-se apresentadas nas Figuras 14 e 15, respectivamente. Nas imagens das fraturas (Figuras 15d, 15e, 15f), não foi observada alteração significativa na microestrutura dos filmes em função da adição de curcumina. Por outro lado, nas imagens da superfície dos filmes BFC1 e BFC2 (Figuras 14b, 14c) são visíveis uma quantidade maior de grânulos de amido não gelatinizados. Corroborando a possível ação da curcumina na atuação do ácido cítrico como plastificante ou compatibilizante, comprometendo a fragmentação e dissolução dos grânulos de amido durante o processo de extrusão (SHI et al., 2007).

Figura 14. Micrografias das superfícies dos filmes a)BF, b)BFC1, c) BFC2. Magnificação 800x.



Fonte: Autoria própria.

Figura 15. Micrografias das fraturas dos filmes a)BF, b)BFC1, c) BFC2. Magnificação 500x.



Fonte: Autoria própria.

5.6 Atividade Antioxidante dos filmes produzidos

Os resultados do conteúdo de fenólicos totais das formulações elaboradas estão apresentados na Tabela 7. A formulação do filme controle (BF) não apresentou conteúdo significativo de fenólicos totais, diferente das outras formulações com adição de curcumina. O resultado obtido indica que a curcumina, que é um composto polifenólico, continua disponível após o processamento do material na extrusora, ou seja, esta não foi totalmente degradada.

Tabela 7. Determinação de fenólicos totais para os filmes BF, BFC1 e BFC2

Formulação	Fenólicos Totais (mg _{GAE} /100g _{filme})
BF	-
BFC1	487,75 ± 5,93
BFC2	590,24 ± 15,08

5.7 Caracterização da Solubilidade em Água dos filmes

Os resultados para solubilidade estão apresentados na Tabela 8. 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 8. 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.

6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que foi possível produzir filmes biodegradáveis pelo método de extrusão por sopro com duas concentrações de curcumina (0,5 e 0,75%). A adição de curcumina nos filmes foi avaliada por análises de caracterização para verificação de possíveis alterações em suas propriedades. Ao avaliar a cor dos filmes foi observado que a curcumina proporcionou coloração amarelada aos filmes conforme suas características. Na análise de propriedades mecânicas, o filme contendo 0,75% de curcumina apresentou maior deformação elástica que os demais, propriedade interessante dependendo da aplicação desejada. Quanto às análises térmicas a temperatura de fusão cristalina (T_m) do butilenotereftalato (BT) foi menor para as amostras contendo curcumina, e na análise de FTIR-ATR foi possível observar bandas de curcumina pura nos filmes, os resultados dessas análises podem indicar que a curcumina foi retida adequadamente no filme.

Ao examinar as imagens obtidas por MEV, foi observada a forma de grânulos de amido na superfície principalmente dos filmes adicionados de curcumina, consequência da possível diminuição da reticulação do amido, fato este que também provocou aumento na solubilidade dos filmes com curcumina. Por fim, as formulações adicionadas de curcumina apresentaram quantidades de fenólicos totais compatíveis com a curcumina estando disponíveis mesmo após o processamento do material extrusado. Portanto, os filmes biodegradáveis apresentaram maior potencial antioxidante resultante da adição de curcumina mantendo suas propriedades após a adição deste composto.

7 REFERENCIAS

ANDRADE-MOLINA, T.P.C. et al. Active biodegradable packaging for fresh pasta. **LWT-Food Science and Technology**. n.54, p.25-29, 2013.

ASTM (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS). **Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting ASTM D882-91**. Philadelphia, 1996.

AVÉROUS, L. Biodegradable Multiphase Systems Based on Plasticized Starch: a review. **Journal of Macromolecular Science**.v. C44, n. 3, p. 231-274, 2004.

AVÉROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. **Carbohydrate Polymers**, v.56, p.111-122, 2004.

BALAN, G. C. Elaboração e aplicação de filme a base de amido na conservação de queijo tipo mussarela. 49 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Londrina, 2013.

BALDINO, L. et al. Biodegradable membranes loaded with curcumin to be use d asengineered independent devices in active packaging. **Journal of the Taiwan Institute os Chemical Engineers**. n. 71, p. 518-526, 2017.

BASTARRACHEA, L.; DHAWAN, S.; SABLANI, S. S.; MAH, J.-H.; KANG, D.-H.; ZHANG, J.; TANG, J.; Biodegradable Poly(butylene adipate-co-terephthalate) Films Incorporated with Nisin: Characterization and Effectiveness against *Listeria innocua*. **Journal of Food Science**. v. 75, p. 215-224, 2010.

BITENCOURT, C.M.; FÁVARO-TRINDADE, C. S.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R. A. Gelatin-based films additivated with curcuma ethanol extract: Antioxidant activity and physical properties of films. **Food Hydrocolloids**. v.40, p.145-152, 2014.

BRANDELERO, R.P.H.; GROSSMANN, M.V.; YAMASHITA, F. Hidrofilicidade de filmes de amido/poli(butileno-adipato co-tereftalato). **Polímeros**, v.23, n.2, 2013.

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.

CARVALHO, A. J. F. Starch: major sources, properties and applications as thermoplastic materials. **Elsivier**. In book: Monomers, polymers and composites from renewable resources p. 321–342, 2008.

CARVALHO, A. V.; RIOS, A. O.; BASSINELLO, P.Z.; FERREIRA, T. F. Efeito dos parâmetros de extrusão ter,oplástica sobre as propriedades tecnológicas de farinhas pré-cozidas elaboradas com arroz e feijão. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.15, p 333-342, 2012.

EMBUSCADO, M. E. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants – a mini review. **Journal of Functional Foods**. 2015.

FILHO, A. B. C. et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**. v.30 n.1, 2000

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.

FREITAS, T. B. Produção e caracterização de filmes de zeína adicionados de casca e extrato da casca de pinhão. 38 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Campo Mourão, 2015.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Citric acid as multifunctional agente in blowing filmas of starch/PBAT. **Quim. Nova**. v. 34, p. 1507-1510, 2011.

GARCIA, P. S.; GROSSMANN, M. V. E.; SHIRAI, M. Y.; LAZARETTI, M. M.; YAMASHITA, F.; MULLER, C. M. O.; MALI, S. Improving action of citric acid as compatibiliser in starch/polyesterblown films. **Industrial Crops and Products**. n. 52, p. 305-312, 2014.

GOMEZ-ESTACA, J.; DICASTILLO, C. L.; MUÑOZ, H. P.; CATALÁ, R.; GAVARA. Advances in antioxidant active food packaging. **Trends in Food Science and Technology**. v. 35, p. 42-51, 2014.

GUO, G.; ZHANG, C.; DU, Z.; ZOU, W.; TIAN, H.; XIANG, A.; LI, H.; Structure and property of biodegradable soy protein isolate/PBAT blends. **Industrial Crops and Products**. v. 74, p. 731-736, 2015.

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

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENTS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food and Bioprocess Technology**, v. 5, p. 2058–2076, 2012.

KAEWATIP, K.; THONGMEE, J. The effects of cross-linked starch on the properties of thermoplastic starch. **Materials and Design**. v.45, p.586-589, 2013.

KOCAADAM, B.; SANLIER, N. Curcumin, an active component of turmeric (*Curcuma longa*), and its effects on health. *Critical Reviews In Food Science and Nutrition*. v.57, n. 13, p. 2889–2895, 2017.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R. F.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto as embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros**. v.26. p. 82-92, 2016.

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

LI, J.-H.; MIAO, J.; WU, J.-L.; CHEN, S.-F.; ZHANG, Q.-Q. Preparation and characterization of active gelatin-based films incorporated with natural antioxidants. **Food Hydrocolloids**, v. 37, p. 166-173, 2014

LI, G.; SHANKAR, S.; RHIM, J.-W.; OH, B.-Y.; Effects of preparation method on properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) films. **Food Sci. Biotechnol.** v. 24, p. 1679-1685, 2015.

LIU, X.; WANG, Y.; YU, L.; TONG, Z.; CHEN, L.; LIU, H.; LI, X. Thermal degradation and stability of starch under different processing conditions. **Starch Journal**. v.65, p. 48-60, 2013.

LORATONDA, F. D. S. Desenvolvimento de biofilmes a partir de fécula de mandioca. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos). 78f. Universidade Federal de Santa Catarina, 2002.

LUCAS, N.; BIENAIME, C.; BELLOY, C.; QUENEUDEC, M.; SILVESTRE, F.; NAVA-SAUCEDO, J.-E. Polymer biodegradation: Mechanisms and estimation techniques. **Elsivier**. v. 73, p. 429-442, 2008.

LUNA, C. B. B.; SILVA, D. F.; BASÍLIO, S. K. T.; ARAÚJO, E. M.; SILVA, A. L.; BEZERRA, A. F. C. Desenvolvimento de blendas poliméricas visando a tenacificação dos polímeros: Uma revisão. Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas, Londrina, v. 36, p. 67-80, 2015.

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

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

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

MUSSO, Y. S.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Smart edible films based on gelatin and curcumin. **Food Hydrocolloids**. v.66, p. 8-15, 2017.

OLIVATO, J.B.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F.; EIRAS, D.; PESSAN, L.A. Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. **Carbohydrate Polymers**, p.2614-2618, 2012.

PIZZOLI, A.P.D.O.; MARCHIORE, N. G.; SOUZA, S. J.; SANTOS, P. D. F.; GONÇALVES, O. H.; YAMASHITA, F.; BRACHT, L.; SHIRAI, M. A.; LEIMANN, F.

V. Antimicrobial PLA/TPS/gelatin sheets with enzymatically crosslinked surface containing silver nanoparticles. **J. APPL. POLYM. SCI.** 2016,

SANTOS, A. F. Produção de filmes ativos a base de amido e zeólita modificada com prata. 42 p. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Tecnologia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Campo Mourão, 2014.

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.

SELIGRA, P. G.; MOURA, L. E.; FAMA, L.; DRUZIAN, J. I.; GOYANES, S. Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films. **Polym Int.** v. 65, p. 938-945, 2016.

SHI, R.; ZHANG, Z.; LIU, Q.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate polymers.** v. 69., p. 748-755, 2007.

SHIRAI, M.; 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-BUZANELLO, R. A.; SOUZA, M. F.; OLIVEIRA, D. A.; BONA, E.; LEIMANN, F.V.; FILHO, L. C.; ARAÚJO, P. H. H.; FERREIRA, S. R. S.; GONÇALVES, O. H. Preparation of curcumin-loaded nanoparticles and determination of the antioxidant potential of curcumin after encapsulation. **Polímeros.** v. 26, n.3, p. 207-214, 2016.

SINGLETON, V. L.; ROSSI, J. A. Colorimetry of Total Phenolics with PhosphomolybdicPhosphotungstic Acid Reagents. **American Journal of Enology and Viticulture,** v. 16, p. 144-158, 1965.

SUN, Y.-M.; ZHANG, H.-Y.; CHEN, D.-Z.; LIU, C.-B. Theoretical elucidation on the antioxidant mechanism of curcumin: a DFT study. **Organic Letters.** v. 4, p. 2909-2911, 2002.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; STRINGUETA, P. C. Pigmentos naturais bioativos. **Alim. Nutr.** v.20. p. 157-166, 2009.

ZANON, L.G. Filmes biodegradáveis de zeína e poli (álcool vinílico) utilizando ácido cítrico como compatibilizante. 62f. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação do Curso Superior de Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal Do Paraná. Londrina, 2016.

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

WU, Y.; CHEN, Z.; LI, X.; LI, M. Effect of tea polyphenols on the retrogradation of rice starch. **Food Research International.** v.42, p. 221-225, 2009.