Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Aproveitamento de resíduos agroindustriais para elaboração de filmes
biodegradáveis

Bianca Chieregato Maniglia

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências, Área:
Química

VERSÃO CORRIGIDA

RIBEIRÃO PRETO –SP

2017

Universidade de São Paulo
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

Aproveitamento de resíduos agroindustriais para elaboração de filmes
biodegradáveis

Bianca Chierigato Maniglia

Tese apresentada à Faculdade de
Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da
Universidade de São Paulo, como parte das exigências
para a obtenção do título de Doutor em Ciências

Área de concentração: **Química**

Orientadora: Profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido

VERSÃO CORRIGIDA

RIBEIRÃO PRETO -SP

2017

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

FICHA CATALOGRÁFICA

Maniglia, Bianca Chierigato

Aproveitamento de resíduos agroindustriais para elaboração de filmes biodegradáveis - Ribeirão Preto, SP, 2017.

295 p.: il; 30 cm

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP – Área de concentração: Departamento de Química.

Orientadora: Tapia Blácido, Delia Rita

1. Resíduos. 2. Cúrcuma 3. Babaçu 4. Filmes biodegradáveis

FOLHA DE APROVAÇÃO

Maniglia, Bianca Chieregato

Título: Aproveitamento dos resíduos agroindustriais para elaboração de filmes biodegradáveis

Tese apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: **Química**

Orientadora: Profa. Dra. Delia Rita Tapia Blácido

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

*Dedico este trabalho a todos que não medem esforços,
sempre me ajudando a seguir em busca dos meus sonhos.*

Em especial a minha mãe e ao meu pai.

AGRADECIMENTOS

Encaro a escrita dessa parte da tese como um momento de reflexão. Eu me lembro da garota de 18 anos chegando na USP, na tão sonhada USP, na insegurança, no medo de não ser o suficiente para estar ali. Enfim mestrado e agora concluindo o doutorado... meu Deus, como cheguei aqui? A insegurança, o medo, tudo continua aqui dentro, mas a busca por um sonho e o apoio de todos, tornou isso possível. Portanto, quero muito agradecer às pessoas que acreditaram mais em mim do que eu mesma, e a Deus por estar lá em cima sempre de olho, cuidando de mim, ao longo dessa estrada.

Em especial agradeço a minha família, aos meus pais Wellington Maniglia e Silvia Chiericato que sempre me apoiam, me aconselham e me confortam. Tudo que consegui só foi possível graças ao amor, apoio e dedicação que vocês sempre tiveram por mim. Ao meu irmão Bruno C. Maniglia, minha cunhada Vanessa Souza e meu anjinho Léo pela alegria que sempre me trazem. Agradeço também aos meus tios Pádua e Fátima Maniglia que estão sempre presentes em todos os momentos da minha vida.

Gostaria de agradecer ao meu namorado Renato Pedigoni, por ser meu companheiro de todas as horas, por sempre me incentivar e me apoiar. Obrigada pela paciência, pelas palavras que tanto me fizeram bem nos meus dias de desânimo, desespero, tristeza e cansaço! Obrigada por acreditar em mim amor!

Gostaria muito de agradecer à minha orientadora Profa. Delia Rita Tapia Blácido, pela atenção ao meu trabalho e pela dedicação ao mesmo, pela paciência, pela amizade e pelos ensinamentos proporcionados. Obrigada pelas portas que abriu e pela confiança em meu trabalho. Você foi muito importante para meu crescimento, sou eternamente grata por tudo!

Agradeço também aos técnicos: Mércia do HPLC, Lourivaldo do DRX, Rodrigo do MEV, Ivana do Força Atômica, pelos trabalhos realizados que tanto auxiliaram na conclusão deste projeto. Em especial agradeço à técnica Janaína que além de companheira de laboratório se tornou uma grande amiga.

Foram muitos anos de laboratório 42, muitos amigos foram indo e vindo. Gostaria de dizer que todos deixaram um pouquinho de vocês em mim. Agradeço a guria Franciele Lamaison por me ensinar a ser mais forte e lutar mais pelos meus sonhos. Gostaria também de agradecer a Roberta Lopes pela alegria, pela amizade e apoio incondicional, você foi muito importante nestes 6 anos! Agradeço a Bruna Constante pelas artes, risadas e lágrimas compartilhadas, você é muito especial! Agradeço ao Vinícius Passos pela companhia e pelas risadas constantes entre paçoquinhas e “cafezes”. Agradeço a Thamiris Garcia por em tão

pouco tempo já ter se tornado uma grande amiga. Agradeço a Milena Martelli por todo apoio e incentivo, pelos ensinamentos e por ser um exemplo de pesquisadora. Agradeço a Denisse pela companhia e pelos questionamentos que me fizeram ter cada vez mais gosto pela pesquisa. Agradeço também as antigas ICs Maraiane e Marcela, aos novos Bruno e Natália e a eterna Larissa Tessaro, por toda a paciência em me ouvir e me ajudar nos inúmeros experimentos.

Agradeço também ao pessoal do Lab. da Valéria: Marcos, Thalita, Lucas, Rafaela, Emily, Giovanni. Ao pessoal do Lab. da Laura: Douglas, Guilherme e Fábio. Por todos reagentes, equipamentos, vidrarias e metodologias compartilhadas. Agradeço também pelas festinhas sempre regadas a muitos salgadinhos e aos deliciosos bolos da Bruna. Agradeço também a Profa. Valéria e Laura pelo apoio e confiança em meu trabalho. E também a Profa. Alessandra pelo fornecimento do material de babaçu.

Nossa gente, vocês sempre vão morar no meu coração. Fizeram desses 6 anos, momentos inesquecíveis!!!!

Gostaria de agradecer a CAPES pela bolsa concedida e ao Departamento de Química (USP) por toda a estrutura cedida para a execução deste trabalho.

*“Por vezes, sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota”.*

Madre Teresa de Calcutá

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	xv
ÍNDICE DE TABELAS	xviii
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS	xxi
RESUMO	xxiv
ABSTRACT	xxvi
APRESENTAÇÃO.....	xxviii
INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
1. Cúrcuma (<i>Cúrcuma longa L.</i>)	7
2. Babaçu (<i>Orbignya phareolata Mart</i>)	13
3. Amido.....	16
4. Filmes biodegradáveis.....	18
4.1 Filmes de amido.....	19
4.2 Blendas poliméricas.....	20
4.2.1 Blendas naturais.....	20
4.2.2 Blendas não naturais.....	22
4.3 Filmes ativos	23
4.4 Plastificantes.....	26
5. Tratamento físico-química de material lignocelulósico	26
6. Referências	33
Capítulo 2. ISOLAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM BLENDA DOS AMIDOS OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO DE CÚRCUMA	43
1. Apresentação	44
2. Materiais e Métodos	45
2.1 Materiais	45
2.2 Isolamento dos amidos a partir do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma.....	45
2.3 Composição química.....	46
2.3.1 Umidade	47
2.3.2 Cinzas.....	47
2.3.3 Proteínas	47
2.3.4 Lipídeos.....	48
2.3.5 Hemicelulose.....	49
2.3.6 Celulose.....	49
2.3.7 Lignina	50

2.3.8 Amido	50
2.3.9 Amilose	51
2.4 Distribuição do tamanho de partícula e morfologia dos amidos	51
2.5 Cor	51
2.6 Teor de compostos fenólicos totais e de curcuminóides	52
2.7 Atividade antioxidante	53
2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR).....	54
2.9 Difração de raios-X (DRX) dos amidos	54
2.10 Poder de Inchamento e Solubilidade dos amidos	55
2.11 Propriedades térmicas	55
2.12 Elaboração dos filmes de amido de cúrcuma e das blendas com fécula de mandioca	56
2.13 Espessura dos filmes	56
2.14 Opacidade dos filmes	56
2.15 Propriedades mecânicas dos filmes	57
2.16 Propriedades funcionais	57
2.16.1 Umidade	57
2.16.2 Solubilidade.....	58
2.16.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)	58
2.16.4 Molhabilidade dos filmes (Ângulo de contato)	59
2.17 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
2.18 Análises Estatísticas	60
3. Resultados e Discussão.....	60
3.1 Composição química.....	60
3.2 Propriedades ativas (conteúdo de compostos fenólicos, teor de curcuminóides e atividade antioxidante)	64
3.3 Cor e aspecto visual dos materiais de cúrcuma	68
3.4 Distribuição do tamanho de partículas e morfologia dos amidos.....	71
3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR).....	75
3.6 Difração de raios-X (DRX).....	77
3.7 Poder de Inchamento e Solubilidade	78
3.8 Propriedades térmicas dos amidos	82

3.8.1	<i>Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)</i>	82
3.8.2	<i>Análise por Termogravimetria (TG)</i>	84
3.9	<i>Filmes de amido de cúrcuma</i>	86
3.9.1	<i>Aspecto visual, cor e opacidade</i>	86
3.9.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	88
3.9.3	<i>Propriedades funcionais</i>	91
3.9.4	<i>Propriedades ativas (conteúdo de compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante)</i>	93
3.10	<i>Blendas de amidos de cúrcuma e fécula de mandioca</i>	95
3.10.1	<i>Aspecto visual, cor e opacidade</i>	95
3.10.2	<i>Propriedades mecânicas</i>	98
3.10.3	<i>Propriedades funcionais</i>	101
3.10.4	<i>Propriedades ativas</i>	103
3.10.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura das blendas</i>	107
4.	<i>Conclusão</i>	111
5.	<i>Referências</i>	112
Capítulo 3. EFEITO DO TRATAMENTO MECÂNICO E QUÍMICO SOBRE A CAPACIDADE FILMOGÊNICA DO RESÍDUO DA EXTRAÇÃO DO PIGMENTO DE CÚRCUMA		119
1.	<i>Apresentação</i>	120
2.	<i>Materiais e Métodos</i>	121
2.1	<i>Matérias primas</i>	121
2.2	<i>Tratamentos aplicados ao resíduo de cúrcuma</i>	121
2.2.1	<i>Tratamento mecânico</i>	121
2.2.2	<i>Tratamento químico</i>	122
2.3	<i>Caracterização das matérias primas e dos filmes</i>	124
2.3.1	<i>Caracterização do resíduo de cúrcuma antes e após os tratamentos</i>	124
2.3.2	<i>Cor</i>	125
2.3.3	<i>Quantificação do teor de grupos carbonila</i>	125
2.3.4	<i>Quantificação do teor de grupos carboxila</i>	126
2.3.5	<i>Classificação granulométrica dos materiais</i>	126
2.3.6	<i>Quantificação de compostos fenólicos totais e teor de curcuminóides</i>	127
2.3.7	<i>Atividade antioxidante</i>	127
2.3.8	<i>Elaboração dos filmes</i>	128
2.3.9	<i>Propriedades mecânicas e funcionais dos filmes</i>	128

2.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	129
2.3.11 Microscopia de força atômica (AFM).....	129
2.3.12 Difração de raios-X (DRX)	129
2.3.13 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR).....	130
2.3.14 Análise estatística dos resultados	130
3. Resultados e Discussão.....	130
3.1. Tratamento mecânico do resíduo de cúrcuma.....	130
3.1.1 Composição química.....	130
3.1.2 Classificação do tamanho das partículas e microestrutura dos materiais..	132
3.2 Tratamento químico	136
3.2.1 Aspecto visual e cor.....	138
3.2.2 Composição química dos materiais tratados quimicamente.....	140
3.2.3 Propriedades ativas (conteúdo de compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante)	146
3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura dos materiais quimicamente tratados	148
3.2.5. Cristalinidade dos materiais por Difração de raios-X	150
3.2.6 Análise de grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	152
3.3. Caracterização dos filmes	154
3.3.1. Aspecto visual, cor e opacidade dos filmes.....	154
3.3.2 Propriedades mecânicas dos filmes	156
3.3.3 Propriedades funcionais dos filmes	158
3.3.4 Propriedade ativa dos filmes.....	159
3.3.5 Difração de raios-X dos filmes.....	161
3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura dos filmes com a cúrcuma tratada quimicamente	163
3.3.7 Comparação entre as alternativas de aproveitamento do resíduo de cúrcuma para produção de filmes biodegradáveis.....	165
3.3.7.1 Microscopia de força atômica (AFM).....	167
4. Conclusão	169
5. Referências	169
Capítulo 4. ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDOS DE MESOCARPO DE BABAÇU E SUA APLICAÇÃO	174
1. Apresentação	175

2.	Materiais e Métodos	176
2.1	Materiais	176
2.2	Extração do amido de babaçu	176
2.3.	Composição química.....	177
2.4	Distribuição do tamanho de partícula e morfologia dos amidos	179
2.5	Cor	179
2.6	Quantificação de compostos fenólicos totais.....	179
2.7	Atividade antioxidante	180
2.8	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR).....	181
2.9	Difração de raios-X (DRX).....	181
2.10	Poder de Inchamento e Solubilidade dos amidos	182
2.11	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	182
2.12	Produção dos filmes de babaçu	182
2.13	Propriedades dos filmes.....	183
2.13.1.	Espessura, opacidade, propriedades mecânicas, propriedades funcionais.....	183
2.13.2	Absorção de água.....	183
2.13.3	Microscopia eletrônica de varredura	184
2.14	Análises Estatísticas	184
3.	Resultados e Discussão.....	184
3.1	Aspecto visual e cor	184
3.2	Composição química.....	187
3.3	Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante	191
3.4	Distribuição do tamanho de partículas e morfologia dos materiais de babaçu	193
3.5	Poder de inchamento e solubilidade.....	196
3.6	Cristalinidade dos materiais por difração de raios-X.....	199
3.7	Grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho	202
3.8	Propriedades térmicas analisadas por DSC	204
3.9	Filmes biodegradáveis de babaçu	206
3.9.1	Aspecto visual e propriedades ópticas dos filmes.....	206
3.9.2	Propriedades mecânicas dos filmes	209
3.9.3	Propriedades funcionais dos filmes	210
3.9.4	Capacidade de absorção de água dos filmes	213
3.9.5	Conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos filmes.....	214

3.9.6 Microestrutura dos filmes	216
3.9.7 Difração de raios-X dos filmes.....	217
3.10. Efeito do tipo de plastificantes nos filmes de babaçu	219
3.10.1 Aspectos visuais e propriedades ópticas.....	220
3.10.2 Propriedades mecânicas	223
3.10.3 Propriedades funcionais	226
3.10.4 Capacidade de absorção de água	229
3.10.5 Conteúdo de compostos fenólicos e propriedades antioxidantes	231
3.10.6 Difração de raios – X.....	233
4. Conclusão	236
5. Referências	237
Capítulo 5. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO PROCESSO PARA ELABORAÇÃO DE FILMES DE AMIDOS DE BABAÇU	244
1. Apresentação	245
2. Materiais e Métodos	246
2.1 Materiais	246
2.2 Produção dos filmes.....	246
2.3 Planejamento experimental	246
2.4 Caracterização dos filmes	248
3. Resultados e Discussão.....	249
3.1 Espessura e Propriedades mecânicas.....	249
3.2 Propriedades funcionais e ativa	263
3.2.1 Umidade, solubilidade e PVA dos filmes	263
3.2.2 Ângulo de contato.....	272
3.2.3 Atividade antioxidante.....	278
3.2.4 Cor e opacidade	283
4. Conclusão	290
5. Referências	291
CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	294
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	295

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. (A) Fotos da planta, do (B) rizoma de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.) fresco e (C) seco. Fonte: (A) e (C) fotos tiradas pela própria autora, (B).....	8
Figura 1.2. Estrutura química dos curcuminóides presentes na <i>Cúrcuma Longa</i> L.	11
Figura 1.3. Palmeira, cachos e o coco de babaçu	14
Figura 1.4. Áreas de ocorrência do babaçu no Brasil.....	16
Figura 1.5. Estrutura química dos polímeros presentes no amido.....	17
Figura 1.6. Estrutura química da (A) celulose, (B) hemicelulose e (C) lignina	28
Figura 1.7. Sequência de tratamentos na estrutura complexa das fibras	32
 Figura 2.1. Processo utilizado para extração do amido do resíduo de cúrcuma.....	46
Figura 2.2. Diagrama CIELab para os parâmetros de cor L*, a* e b*	52
Figura 2.3. Esquema do corpo de prova para teste de tração	57
Figura 2.4. Esquema do meio utilizado para determinar a permeabilidade ao vapor de água (PVA)...	58
Figura 2.5. Ilustração do ângulo de contato formado pela gota depositada sobre a superfície do filme. (2016)	60
Figura 2.6. Cromatograma obtido por HPLC do pigmento e do resíduo de cúrcuma (A) Bisdemetoxicurcumina, (B) Demetoxicurcumina e (C) curcumina	65
Figura 2.7. Aspecto visual do resíduo e dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)	69
Figura 2.8. Distribuição do tamanho de partículas dos amidos de cúrcuma	71
Figura 2.9. Microscopia eletrônica do resíduo e dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS), com aproximação de 500 x	73
Figura 2.10. Microscopia eletrônica do resíduo, amidos e farelos de cúrcuma (AS, WS e KS), com aproximação de 1500 x	74
Figura 2.11. Espectros de FTIR dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)	75
Figura 2.12. Difractogramas de raios-X dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS) com os respectivos índices de cristalinidade (I.C.).....	77
Figura 2.13. Curvas do (A) poder de inchamento e (B) solubilidade dos amidos de cúrcuma AS, WS e KS.....	79
Figura 2.14. Curva de calorimetria (DSC) dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)	82
Figura 2.15. Curvas de (A) TG e de (B) DTG dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)	84
Figura 2.16. Aparência dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma.....	87
Figura 2.17. Aspecto visual do filme de fécula de mandioca e das blendas elaboradas com os amidos de cúrcuma (AS, WS e KS) e fécula de mandioca.....	95
Figura 2.18. Estrutura dos curcuminóides: curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina	106
Figura 2.19. Microscopia eletrônica de varredura do filme de fécula de mandioca.....	107
Figura 2.20. Microscopia eletrônica de varredura das blendas com amido de cúrcuma AS	108
Figura 2.21. Microscopia eletrônica de varredura das blendas de amido de cúrcuma WS	109
Figura 2.22. Microscopia eletrônica de varredura das blendas de amido de cúrcuma KS	110
 Figura 3.1. Tratamentos mecânicos realizados no resíduo de cúrcuma	122
Figura 3.2. Tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/deslignificação) aplicados no resíduo de cúrcuma	124
Figura 3.3. Exemplo de curva granulométrica para um determinado material que passou por moagem	127

Figura 3.4. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de resíduo de cúrcuma antes e após a moagem.....	135
Figura 3.5. Aspecto visual dos filmes elaborados com resíduo de cúrcuma sem e com os tratamentos propostos	137
Figura 3.6. Aspecto visual das amostras: resíduo de cúrcuma, TMB_24h_5Hz e os materiais tratados quimicamente B1, B2 e T1.....	138
Figura 3.7. Reação do amido com NaClO_2 e H_2O_2	144
Figura 3.8. Microestrutura eletrônica de varredura das amostras de resíduo de cúrcuma (R), TMB_24h_5Hz (B) e após os tratamentos químicos (B1, B2, T1)	149
Figura 3.9. Difratoogramas de raios-X das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1)	150
Figura 3.10. FTIR das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e as amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1).....	153
Figura 3.11. Aparência dos filmes elaborados com os diferentes materiais de cúrcuma quimicamente tratados (T1, B1, B2) plastificados com 20 % glicerol	155
Figura 3.12. DRX dos filmes elaborados com B2 plastificado com os materiais tratados (B1 e B2). 162	
Figura 3.13. Microscopia eletrônica de varredura dos filmes elaborados com os materiais de cúrcuma tratados quimicamente.....	164
Figura 3.14. Microscopias de força atômica dos filmes elaborados com amido de cúrcuma AS (A) e com B1 (B).....	168
 Figura 4.1. Procedimento empregado para isolar os amidos de babaçu.....	177
Figura 4.2. Reação de captura do radical DPPH pelo agente antioxidante	181
Figura 4.3. Aspecto visual do mesocarpo de babaçu, das frações retidas e dos amidos de babaçu AS, WS e KS	185
Figura 4.4. Distribuição do tamanho de partícula dos (A) amidos AS, WS e KS e do (B) mesocarpo de babaçu e das frações retidas (AS, WS e KS).....	193
Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura do mesocarpo de babaçu (A), das frações retidas (B, C, D) e dos amidos (E, F, G). Magnificação de 1500 x.	195
Figura 4.6. Poder de inchamento dos amidos (A), do mesocarpo de babaçu e das frações retidas (B) obtidas pelos diferentes métodos de isolamento de amido de babaçu.....	198
Figura 4.7. Solubilidade dos amidos (A) e do mesocarpo de babaçu e das frações retidas (B) obtidas pelos diferentes métodos de isolamento de amido de babaçu	199
Figura 4.8. Difratoogramas de raios-X dos amidos (A), mesocarpo de babaçu e frações retidas (B) obtidas dos diferentes métodos de isolamento de amido de babaçu	200
Figura 4.9. Espectros de absorção de Infravermelho dos amidos de babaçu	202
Figura 4.10. Espectros de absorção de Infravermelho das frações retidas e do mesocarpo de babaçu.....	203
Figura 4.11. Termograma de DSC de suspensões dos amidos de babaçu.....	204
Figura 4.12. Aspecto visual dos filmes elaborados com mesocarpo e os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	207
Figura 4.13. Capacidade de absorção de água dos filmes elaborados com diferentes matrizes de babaçu	213
Figura 4.14. Microscopia eletrônica de varredura dos filmes elaborados com mesocarpo e amidos de babaçu (AS, WS, KS), Ampliação de 500 x.	216
Figura 4.15. Padrão de difração de raios – X dos filmes elaborados com o mesocarpo e amidos de babaçu (AS, WS, KS) com seus respectivos índices de cristalinidade	217

Figura 4.16. Estrutura dos plastificantes: glicerol, sorbitol, glicose e ureia.....	219
Figura 4.17. Aspecto visual dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS) e plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose	221
Figura 4.18. Esquema simplificado da matriz do amido com lipídeos, fibras e plastificantes.....	225
Figura 4.19. Esquema simplificado para demonstrar a interação presente entre o amido, água e plastificante	228
Figura 4.20. Absorção de água dos filmes elaborados com o amido de babaçu AS durante condicionamento a 95% UR <i>versus</i> tempo.....	229
Figura 4.21. Absorção de água dos filmes elaborados com o amido de babaçu WS durante condicionamento a 95% UR <i>versus</i> tempo.....	230
Figura 4.22. Absorção de água dos filmes elaborados com o amido de babaçu KS durante condicionamento a 95% UR <i>versus</i> tempo.....	230
Figura 4.23. Difrátogramas dos filmes de amido de babaçu AS plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose.....	233
Figura 4.24. Difrátogramas dos filmes de amido de babaçu WS plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose.....	234
Figura 4.25. Difrátogramas dos filmes de amido de babaçu KS plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose.....	234
Figura 5.1. Diagrama de Pareto para a espessura e tensão dos filmes de amido de babaçu (AS, WS e KS)	253
Figura 5.2. Diagrama de Pareto para a elongação e o módulo de Young dos filmes de amido de babaçu (AS, WS e KS)	255
Figura 5.3. Superfícies de respostas da tensão dos filmes de amido AS e KS	260
Figura 5.4. Superfícies de respostas da elongação dos filmes de amido AS.....	261
Figura 5.5. Superfícies de respostas do módulo de Young dos filmes de amido AS e KS	262
Figura 5.6. Diagrama de Pareto para a umidade e solubilidade dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu	265
Figura 5.7. Diagrama de Pareto para a PVA dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu.....	267
Figura 5.8. Superfície de resposta da umidade para filme de amido AS e KS.....	270
Figura 5.9. Superfícies de respostas da solubilidade para os filmes de amido AS e KS.....	271
Figura 5.10. Superfície de resposta da PVA para o filme de amido WS	272
Figura 5.11. Diagrama de Pareto para o ângulo de contato dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS)	274
Figura 5.12. Superfície de resposta do ângulo de contato para os filmes de amido AS, WS, KS.....	277
Figura 5.13. Diagrama de Pareto para a atividade antioxidante dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu	280
Figura 5.14. Superfície de resposta da atividade antioxidante para os filmes de amido AS, WS e KS	282
Figura 5.15. Diagrama de Pareto para a ΔE^* e opacidade dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu	285
Figura 5.16. Superfície de resposta da ΔE^* para os filmes de amido AS, WS e KS	289

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Composição química dos rizomas de cúrcuma crescidos na Índia.....	9
Tabela 1.2. Composição química (g / 100 g de cúrcuma em base seca) dos resíduos obtidos após extração de corante de cúrcuma pelo Soxhlet e métodos de fluxo supercrítico	12
Tabela 1.3. Filmes à base de macromoléculas naturais aditivados com compostos antioxidantes e antimicrobianos, Fonte: DE PAULA (2016) & REMEDIO (2015).....	25
Tabela 1.4. Propriedades Mecânicas de filmes adicionados de material lignocelulósico	29
Tabela 2.1. Composição química e rendimento dos materiais obtidos após os diferentes métodos de extração de amido	61
Tabela 2.2. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) do resíduo e dos amidos de cúrcuma.....	66
Tabela 2.3. Parâmetros e diferença de cor (ΔE^*) do resíduo e dos amidos de cúrcuma	69
Tabela 2.4. Valores de perda de massa (Δm) e intervalos médios de temperatura (ΔT) dos amidos de cúrcuma	85
Tabela 2.5. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).....	88
Tabela 2.6. Espessura e propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os diferentes amidos de cúrcuma	88
Tabela 2.7. Comparação das propriedades mecânicas de filmes elaborados com farinhas de diferentes fontes	90
Tabela 2.8. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com os diferentes amidos de cúrcuma.....	91
Tabela 2.9. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) do resíduo de cúrcuma, amidos e filmes elaborados com estes amidos	94
Tabela 2.10. Parâmetros de cor, diferença de cor (ΔE^*) e opacidade da fécula de mandioca, das blendas e dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma.....	97
Tabela 2.11. Propriedades mecânicas da fécula de mandioca, das blendas e filmes elaborados com os amidos de cúrcuma.....	99
Tabela 2.12. Propriedades funcionais da fécula de mandioca, das blendas e filmes elaborados com os amidos de cúrcuma.....	102
Tabela 2.13. Teor de fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) dos filmes e blendas de fécula de mandioca e amidos de cúrcuma	104
Tabela 3.1. Composição do resíduo de cúrcuma e dos materiais obtidos após o tratamento mecânico (g/100 g amostra)	131
Tabela 3.2. %Fração passante do resíduo de cúrcuma e dos materiais moídos por moinho de bolas e criogênico	133
Tabela 3.3. Valores de D80 (mm) do resíduo de cúrcuma e das amostras moídas	134
Tabela 3.4. Parâmetros e diferença de cor (ΔE^*) do resíduo de cúrcuma, TMB_24h_5Hz e dos materiais tratados quimicamente B1, B2 e T1	139
Tabela 3.5. Composição química e rendimento das amostras do resíduo de cúrcuma, do resíduo moído e dos materiais quimicamente tratados (B1, B2 e T2) (g /100 g amostra)	141
Tabela 3.6. Teor de carbonila e de carboxila dos materiais	145
Tabela 3.7. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) do resíduo de cúrcuma, do material moído (TMB_24h_5 Hz) e dos materiais quimicamente tratados B1, B2 e T1	147

Tabela 3.8. Índices de cristalinidade das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1)	151
Tabela 3.9. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes elaborados com T1, B1, B2 (20% glicerol)	155
Tabela 3.10. Propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os materiais quimicamente tratados (T1 e B1, B2)	156
Tabela 3.11. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com os materiais quimicamente tratados (T1 e B1, B2)	158
Tabela 3.12. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) dos materiais e filmes elaborados com os materiais T1, B1 e B2 plastificados com glicerol (20 g/100 g farinha)	160
Tabela 3.13. Índice de cristalinidade dos filmes elaborados com os materiais tratados (B1, B2 e T1)	163
Tabela 3.14. Comparação das propriedades dos filmes de resíduo de cúrcuma obtidas neste trabalho	166
Tabela 4.1. Parâmetros de cor (L^* , a^* , e b^*) e diferença de cor (ΔE^*) dos materiais de babaçu	186
Tabela 4.2. Composição química do mesocarpo de babaçu, amidos e frações retidas de babaçu (AS, WS e KS)	188
Tabela 4.3. Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos amidos e das frações retidas de babaçu (AS, WS e KS)	191
Tabela 4.4. Índice de cristalinidade dos materiais de babaçu	201
Tabela 4.5. Propriedades térmicas dos amidos de babaçu (AS, WS e KS)	205
Tabela 4.6. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade para os filmes elaborados com o mesocarpo e com os amidos de babaçu	208
Tabela 4.7. Propriedades mecânicas dos filmes de mesocarpo e amidos de babaçu	209
Tabela 4.8. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com o mesocarpo e com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	211
Tabela 4.9. Teor de fenólicos totais e atividade antioxidante dos filmes elaborados com mesocarpo e amidos de babaçu (AS, WS e KS)	215
Tabela 4.10. Parâmetros de cor, diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose	222
Tabela 4.11. Propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose	224
Tabela 4.12. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose	227
Tabela 4.13. Atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) com os diferentes plastificantes	232
Tabela 4.14. Índices de cristalinidade (%) dos filmes de amidos de babaçu com diferentes plastificantes	236
Tabela 5.1. Matriz do planejamento experimental dos filmes com diferentes amidos de babaçu	247
Tabela 5.2. Espessura e tensão dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	251
Tabela 5.3. Elongação e Módulo de Young dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	252

Tabela 5.4. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta espessura e tensão dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	258
Tabela 5.5. Umidade, solubilidade e permeabilidade do vapor de água (PVA) dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	264
Tabela 5.6. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	268
Tabela 5.7. Ângulo de contato dos filmes elaborados com os amidos de babaçu.....	273
Tabela 5.8. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta do ângulo de contato dos filmes de amidos de babaçu.....	275
Tabela 5.9. Atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de babaçu.....	278
Tabela 5.10. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para a atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)	281
Tabela 5.11 Diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS).....	284
Tabela 5.12. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de diferença de cor e opacidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu	287

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

A – Área (m²);
a*, b* – parâmetros de cromaticidade;
AA – atividade antioxidante (%);
ABTS – 2,2'-azinobis (3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico);
AC – Ângulo de contato (°);
AOAC – Association of Official Analytical Chemists;
AS – Método de isolamento de amido com moagem em meio ácido;
ASTM – American Society for Testing and Materials;
b.s. – base seca (g de água/ g sólido seco);
b.u. – base úmida (g de água/ 100 g sólidos totais);
B1 – resíduo de cúrcuma com tratamento mecânico e químico (clorito de sódio);
B2 – resíduo de cúrcuma com tratamento mecânico e químico (peróxido de hidrogênio);
C=O ou CO – grupo carbonílico;
COOH – grupo carboxílico;
Cs – concentração de sorbitol (g de plastificante/100 g amido);
D80: 80% do total das partículas encontram-se com menor ou igual do diâmetro D80;
DRX – Difração de raios-X;
DP – grau de polimerização;
DPPH – 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl;
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura;
DTG – Derivada da análise térmica termogravimétrica;
 ΔE^* – diferença de cor;
 ΔH – entalpia de gelatinização (J.g⁻¹);
 ΔP – diferença de pressão (kPa);
E – Elongação dos filmes (%);
EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária;
et al. – termo latim ‘e colaboradores’;
FAO /ONU - Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação;
FFCLRP – Faculdade de Filosofia Ciências e Letras;
FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*;
GAE – Equivalente de ácido gálico;
GEL_{TR} – taxa de gelatinização;
GU – unidade de glicose;

HPLC – High Performance Liquid Chromatography;
 IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística;
 IC – Índice de cristalinidade (%);
 IEPAGRO – Instituto de Estudos e Pesquisas Agroambientais e Organizações Sustentáveis;
 KS – Método de isolamento de amido com moagem em meio alcalino;
 L* – Luminosidade;
 m – massa (g);
 MSR – Metodologia de superfície de resposta;
 MEV – Microscopia eletrônica de varredura;
 MFA – Microscopia de Força Atômica;
 MY – Módulo de Young (MPa);
 OH – hidroxila;
 Op – opacidade HunterLab;
 Opb - opacidade HunterLab da amostra colocada sobre padrão branco;
 Opn – opacidade HunterLab da amostra colocada sobre padrão preto;
 pH – potencial hidrogeniônico;
 pI – ponto isoelétrico;
 PVA – permeabilidade de vapor de água;
 PI – Poder de inchamento;
 S – Solubilidade dos filmes (%);
 SEBRAE – Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas;
 t – tempo (s);
 TMB – resíduo de cúrcuma com tratamento mecânico com moinho de bolas;
 TMC – resíduo de cúrcuma com tratamento mecânico com moinho criogênico;
 T1 – resíduo de cúrcuma com tratamento químico (clorito de sódio);
 T₈₀ – temperatura, na qual, 80% do material foi degradado;
 Ta – temperatura de aquecimento (°C);
 TAPPI – Technical Association of the Pulp and Paper Industry;
 T_f: temperatura final (°C);
 TG – Análise Térmica Termogravimétrica;
 T_i: temperatura inicial (°C);
 T_{máx} – temperatura máxima de perda de massa;
 T_p temperatura de pico de gelatinização (°C);

TS – Tensão de ruptura (MPa);

U – Umidade dos filmes (%);

UR – Umidade relativa;

USP – Universidade de São Paulo;

WS – método de isolamento de amido com moagem em água.

Maniglia, Bianca Chierigato. **Aproveitamento de resíduos agroindustriais para elaboração de filmes biodegradáveis.** 2017. 295 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal o aproveitamento dos resíduos agroindustriais provenientes da extração do pigmento de cúrcuma e do óleo de babaçu para elaboração de filmes biodegradáveis. Foram utilizados três diferentes métodos (moagem em meio ácido – AS, em meio alcalino – KS e em água – WS) para isolamento do amido de babaçu e de cúrcuma. Os resíduos e amidos foram caracterizados em composição química, cor, distribuição do tamanho de partícula, difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, poder de inchamento e solubilidade, espectroscopia de infravermelho, propriedades térmicas, teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Os métodos AS e KS forneceram materiais com maior grau de pureza, porém menor teor de amilose. Filmes foram elaborados a partir dos amidos de cúrcuma e de babaçu, e também do mesocarpo de babaçu e tiveram suas propriedades mecânicas, funcionais e ativa determinadas. Filmes elaborados com os amidos de babaçu são mais resistentes e rígidos, menos alongáveis, solúveis e permeáveis ao vapor de água que com mesocarpo de babaçu. Filmes de amido de babaçu WS foram mais resistentes e rígidos, menos flexíveis, mais cristalinos, menos solúveis em água e hidrofílicos, com menor capacidade de absorção de água. Filmes de amido de babaçu AS apresentaram maior atividade antioxidante. O efeito de diferentes plastificantes (glicerol, sorbitol, ureia e glicose) nas propriedades dos filmes de amidos de babaçu também foi estudado. Notou-se que as propriedades finais dos filmes dependeu da interação entre os componentes na matriz: plastificante, amido e água. Para o babaçu também se realizou um estudo sobre os efeitos da concentração de sorbitol (Cs) e da temperatura de aquecimento (Ta) nas propriedades dos filmes através de um planejamento experimental 2^2 utilizando a metodologia de superfície de resposta e análise de multiresposta para avaliação dos resultados. As regiões sugeridas para se obter filmes com melhores propriedades foram: 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 78 a 80 °C. Para a cúrcuma, apesar do processo de isolamento do amido obter altos teores deste carboidrato (~80%), o material se apresenta bem compactado devido ao processamento industrial com presença de aquecimento. Assim, filmes elaborados com amidos de cúrcuma exigiram 4 h de aquecimento para o seu processamento. Filmes de amido de cúrcuma WS apresentaram maior flexibilidade, menor

resistência e rigidez, maior solubilidade e molhabilidade e os filmes de amido de cúrcuma AS, maior atividade antioxidante. Foram elaboradas também blendas com os diferentes amidos de cúrcuma com fécula de mandioca em diferentes proporções (30:70, 50:50 e 70:30). As blendas possibilitaram a elaboração de materiais com menor tempo de preparo (1 h). A adição de fécula de mandioca nas blendas diminuiu a resistência mecânica e rigidez, mas aumentou a elongação, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água enquanto que a adição de amido de cúrcuma proporcionou aumento da atividade antioxidante nestes materiais. Também foram realizados tratamentos (mecânicos/químicos) do resíduo de cúrcuma com o objetivo de tornar este material com melhor capacidade filmogênica. Estes tratamentos permitiram melhor incorporação do material lignocelulósico à matriz do filme e liberação do amido, além de ter promovido oxidação do amido causando a formação de novos grupamentos (carboxílicos e carbonílicos), o que permitiu obter filmes com melhores propriedades que os elaborados com amido de cúrcuma.

PALAVRAS-CHAVE: resíduos agroindustriais, cúrcuma, babaçu, amido, filmes biodegradáveis, material lignocelulósico.

Maniglia, Bianca Chieregato. **Reuse of agroindustrial residue for biodegradable films elaboration.** 2017. 295 p. Tese (Doutorado) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2017.

ABSTRACT

The main objective of this work was the use of agroindustrial residues from the extraction of turmeric pigment and babassu oil for the preparation of biodegradable films. Three different methods (steeping in acid media - AS, in alkaline media - KS and in water - WS) were used to isolate babassu and turmeric starch. The residues and starches were characterized in centesimal composition, color, particle size distribution, X-ray diffraction, scanning electron microscopy, swelling power and solubility, infra-red spectroscopy, thermal properties, phenolic compounds content and antioxidant activity. The AS and KS methods provided materials with higher purity but less amylose content. Films were made from the turmeric and babassu starches, and also from the babassu mesocarp and had its mechanical, functional and active properties determined. Films made from babassu starches are more resistant and rigid, less flexible, soluble and permeable to water vapor than with babassu mesocarp. WS babassu starch films were more resistant and rigid, less flexible, more crystalline, less water soluble and hydrophilic, with less water absorption capacity. AS babassu starch films showed the highest antioxidant activity. The effect of different plasticizers (glycerol, sorbitol, urea and glucose) on the properties of babassu starch films was also studied. It was noted that the final properties of the films depended on the interaction between the components in the matrix: plasticizer, starch and water. A study on the effects of sorbitol concentration (Cs) and heating temperature (Ta) on the properties of the films was also carried out for the babassu through an experimental design 2^2 using the response surface methodology and multi-response analysis for evaluation of the results. The regions suggested to obtain films with better properties were: 26 to 30 g of sorbitol / 100 g of starch accompanied by a heating temperature of 78 to 80 °C. For turmeric, although the starch isolation process obtained high levels of this carbohydrate (~80%), the material presents well compacted due to industrial processing with presence of heating. Thus, films made with turmeric starches required 4 h of heating for processing. Turmeric WS starch films showed greater flexibility, lower strength and stiffness, higher solubility and wettability and the films of turmeric starch AS, higher antioxidant activity. Blends with the different turmeric starches with cassava starch in different proportions (30:70, 50:50 and 70:30) were also prepared. The blends made possible the preparation of materials with less preparation time (1 h). The addition of cassava starch to the blends decreased

mechanical rigid and mechanical resistance, but increased elongation, solubility and water vapor permeability while the addition of turmeric starch provided increased antioxidant activity in these materials. It was done also treatments (mechanical / chemical) in the turmeric residue to have this material with better filmogenic capacity. These treatments allowed better incorporation of the lignocellulosic material to the matrix of the film and release of the starch, besides promoting oxidation of the starch causing the formation of new groups (carboxylic and carbonylic), which allowed to obtain films with better properties than those elaborated with starch of turmeric.

KEYWORDS: agroindustrial residues, turmeric, babassu, starch, bidegradable films, lignocellulosic material.

APRESENTAÇÃO

Com a perspectiva de redução do impacto ambiental e o melhor aproveitamento econômico dos materiais, o destino de resíduos agroindustriais tem se tornado um grande desafio para as pesquisas atuais. E em meio a antagonismos como excesso de lixos plásticos e o inevitável esgotamento do petróleo, o aproveitamento de resíduo agroindustrial tem sido uma alternativa interessante para compor embalagens. Nesse contexto, este trabalho visa explorar dois resíduos agroindustriais para elaboração de filmes biodegradáveis. A farinha de cúrcuma é produzida a partir do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma. O mesocarpo de babaçu é produzido da extração do óleo de babaçu. Ambos os resíduos apresentam composição rica em amido e a presença de compostos fenólicos que possibilitam a formação de filmes diferenciados, com propriedades antioxidantes, podendo ser empregados em alimentos sensíveis à oxidação.

Assim este trabalho está dividido em cinco capítulos descritos a seguir:

- **Capítulo 1:** apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados na pesquisa (cúrcuma e babaçu, amido, filmes biodegradáveis e tratamentos físico-químicos de materiais lignocelulósicos);
- **Capítulo 2:** aborda o isolamento de amidos de cúrcuma a partir do resíduo da extração do pigmento curcumina, utilizando três métodos diferentes (moagem em água, em solução ácida e alcalina). Também fora abordado a elaboração e caracterização de filmes biodegradáveis a partir destes amidos e também blendas a partir dos amidos de cúrcuma isolados com fécula de mandioca;
- **Capítulo 3:** aborda um estudo sobre tratamento mecânico e químico do resíduo de cúrcuma para torná-lo com maior capacidade filmogênica e possibilitar a formação de filmes biodegradáveis com melhores propriedades;
- **Capítulo 4:** aborda o isolamento de amidos a partir do mesocarpo de babaçu, utilizando três métodos diferentes (moagem em água, em solução ácida e alcalina). Também fora abordado neste capítulo, a elaboração de filmes com esses três diferentes amidos e o estudo do efeito de diferentes plastificantes (ureia, glicerol, glicose e sorbitol) nas propriedades destes filmes;
- **Capítulo 5:** aborda o estudo dos efeitos da concentração de sorbitol e da temperatura de aquecimento nas propriedades mecânicas, funcionais e ativa dos filmes elaborados com diferentes amidos de babaçu.

INTRODUÇÃO

Em 2014, cerca de 311 milhões de toneladas de plásticos foram produzidos no mundo (4% a mais do consumido em 2013) e destes plásticos menos de 5% foram reciclados, levando a um rápido acúmulo de resíduos plásticos e consequente poluição ambiental (PLASTICS EUROPE, 2016). A maioria dos plásticos produzidos mundialmente é derivada do petróleo e satisfaz as necessidades da população, uma vez que possui custo baixo e boas propriedades mecânicas e de barreira. Apesar disso, os plásticos sintéticos não são biodegradáveis e requerem um longo tempo para se decompor, auxiliando no aumento de lixo acumulado presente no mundo (SIRACUSA et al., 2008). Os polímeros que são descartados e não degradados contribuem para sérios problemas de poluição ambiental, e apesar da reciclagem ser uma das alternativas mais populares no mundo, o processo envolvido consome grande quantidade de energia e não é possível recuperar todo o lixo plástico, que acaba sendo queimado ou enterrado (PARRA et al., 2004). Diante dos problemas de acúmulo de lixo e das alterações climáticas, o mercado de plásticos biodegradáveis tem sido visto como uma boa alternativa (PHILP; RITCHIE; GUY, 2013).

O plástico biodegradável, além de dispensar o petróleo, se degrada rapidamente. O termo “biodegradável” é usado para materiais que podem ser degradados por ação enzimática de organismos vivos, como bactérias, leveduras, fungos e algas resultando em produtos finais do processo de degradação o CO₂, H₂O e biomassa sob condições aeróbias e hidrocarbonetos, metano e de biomassa em condições anaeróbicas (DOI & FUKUDA, 1994). Esta degradação pode acontecer em cerca de 20 dias, enquanto o produto tradicional demora até 500 anos para desaparecer na natureza (ALVES; TOMÁS, 2003; CARR et al., 2006).

Os filmes biodegradáveis podem ser produzidos a partir de polissacarídeos (celulose e derivados, carboidratos e derivados, goma, etc.) e proteínas (gelatina, zeína, glúten, etc.) capazes de gerar matrizes contínuas. No entanto, estas matérias-primas renováveis têm de ser vantajosas em relação aos plásticos sintéticos em termos de custo e funcionalidade. Neste contexto, os resíduos agroindustriais com altos teores de biopolímeros formadores de filmes, como polissacarídeos e proteínas, representam alternativa interessante nesta área (AZEREDO et al., 2009; JACOMETTI et al., 2015; KAYA; MASKAN, 2003; MANIGLIA et al., 2014, 2015). Assim, o uso de resíduos agrícolas ou de origem animal gerado pela Indústria pode ser uma alternativa para oferecer um produto competitivo ao mercado de Embalagens.

Dentre os resíduos agroindustriais, encontram-se: resíduo proveniente da extração do pigmento de cúrcuma e o mesocarpo de babaçu, subproduto da extração do óleo de babaçu gerado durante a separação da castanha deste fruto.

A *Curcuma longa* L., pertencente à família *Zingiberiaceae*, é popularmente conhecida como açafrão e apresenta pigmento amarelo que é amplamente utilizado em indústrias alimentícias como corante natural em maionese, sucos, manteiga, gelatinas, queijos e mostarda, por exemplo (BABU et al., 2007; HASHEM; ALAMRI, 2010). A produção anual mundial de cúrcuma é estimada em 1100.000 t / ano, sendo a Índia o maior produtor, exportador e consumidor e responsável por 82% da produção mundial e 45% das exportações totais (NAIR, 2013). Este material também é conhecido pelas suas propriedades medicinais e sua capacidade antioxidante atribuído à presença dos curcuminóides: curcumina, bisdemetoxicurcumina e demetoxicurcumina (AGGARWAL et al., 2013). A extração do pigmento gera um resíduo subutilizado pela indústria, considerado como produto secundário, com composição interessante formada por amido (41 – 59%), fibras (2 – 25%) e proteínas (9 - 15%), além de residual presença de curcuminóides que garante suas propriedades antioxidantes (BRAGA; MORESCHI; MEIRELES, 2006; MANIGLIA et al., 2015). Maniglia et al. (2015) comprovaram a capacidade filmogênica deste resíduo como fonte para produção de embalagens biodegradáveis bioativas ao isolarem uma farinha rica em amido a partir deste material.

O outro resíduo, o babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.), é uma palmeira que nasce naturalmente no Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil, e que apresenta importância do ponto de vista ecológico, social e político. Trata-se de um recurso extrativista oleífero, sendo que sua exploração envolve o trabalho de milhares de famílias, contribuindo para conter o êxodo rural, além de exercer um papel fundamental na manutenção da fertilidade do solo (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; CARVALHO, 2007). As indústrias dos segmentos de higiene, limpeza e cosméticos absorvem 35 mil toneladas anuais de óleo bruto de babaçu (ALBIERO et al., 2007).

Em 2014, foram colhidas 89,79 toneladas de cocos de babaçu no Nordeste, Norte e Centro-Oeste do Brasil (IBGE, 2015), sendo o óleo da castanha, o produto principal obtido dos cocos. O óleo de babaçu é responsável por cerca de 30% da produção brasileira de extrativos vegetais e tem sido aplicado em indústrias oleoquímica, cosméticas, biocombustíveis e de alimentos (ZYLBERSZTAJN et al., 2000). No entanto, o óleo corresponde a apenas 7% do peso total do fruto e as demais partes do fruto como epicarpo,

endocarpo e mesocarpo são subutilizadas como biomassa (SOLER; VITALI; MUTO, 2007; TEIXEIRA, 2008). O endocarpo e o epicarpo têm alto teor de carbono fixo, sendo o mais adequado para carbonização e queima do que a castanha e o mesocarpo com menos de 5% de carbono fixo (TEIXEIRA, 2008). Por outro lado, o mesocarpo também tem sido destinado à alimentação humana e animal, apesar de poucos estudos sobre o seu valor nutricional (CARNEIRO et al., 2009).

Cinelli et al. (2014) e Maniglia & Tapia-Blácido (2016) apontaram o mesocarpo de babaçu como importante fonte de amido (60 a 90%) podendo variar o teor em função da origem do fruto. Outro diferencial deste resíduo foi identificado por Maniglia & Tapia-Blácido (2016) que isolaram o amido a partir da farinha de mesocarpo de babaçu e notaram atividade antioxidante devido à presença de compostos fenólicos.

Dessa forma, a farinha de cúrcuma proveniente da extração do pigmento de cúrcuma e o mesocarpo de babaçu, subproduto da extração do óleo de babaçu apresentam composição interessante para a elaboração de filmes devido ao alto teor de amido e a presença de compostos ativos. Portanto, a presente pesquisa visa o estudo e valorização destes dois resíduos agroindustriais como matéria prima para a elaboração de filmes biodegradáveis.

OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal o aproveitamento de resíduos agroindustriais, mais especificamente, resíduo da extração do pigmento de cúrcuma e do resíduo da extração do óleo de babaçu para elaboração de filmes biodegradáveis.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Mesocarpo de Babaçu

- ❖ Caracterizar o mesocarpo de babaçu;
- ❖ Extrair o amido do mesocarpo de babaçu a partir de três métodos: moagem em meio ácido, em meio alcalino e em água;
- ❖ Caracterizar os amidos isolados;
- ❖ Elaborar e caracterizar filmes biodegradáveis a partir dos amidos isolados e do mesocarpo de babaçu;
- ❖ Elaborar, caracterizar e avaliar o efeito de diferentes plastificantes em filmes com os amidos de babaçu;

❖ Avaliar os efeitos da concentração de sorbitol e da temperatura de aquecimento nas propriedades mecânicas, funcionais e ativa dos filmes elaborados com diferentes amidos de babaçu.

Farinha de cúrcuma

- ❖ Caracterizar o resíduo de cúrcuma;
- ❖ Extrair o amido o resíduo de cúrcuma a partir de três métodos: moagem em meio ácido, em meio alcalino ou em meio neutro;
- ❖ Caracterizar os amidos isolados;
- ❖ Elaborar e caracterizar filmes biodegradáveis a partir dos amidos isolados;
- ❖ Elaborar e caracterizar blendas a partir dos amidos de cúrcuma isolados com fécula de mandioca;
- ❖ Promover tratamento mecânico e químico do resíduo de cúrcuma com o objetivo de tornar este material com melhor capacidade filmogênica;
- ❖ Elaborar e caracterizar filmes biodegradáveis a partir do material tratado quimicamente, com diferentes concentrações de plastificante (glicerol).

Referências bibliográficas

- AGGARWAL, B. B. et al. Curcumin-free turmeric exhibits anti-inflammatory and anticancer activities: Identification of novel components of turmeric. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 57, n. 9, p. 1529–1542, set. 2013.
- ALBIERO, D. et al. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta amazônica**, v. 37, n. 3, p. 337–346, 2007.
- ALVES, M. M.; TOMÁS, R. Embalagens biodegradáveis. **Embalagens para a indústria alimentar. Lisboa: Instituto Piaget**, p. 371–388, 2003.
- AZEREDO, H. et al. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. **Journal of food science**, v. 74, n. 5, p. N31–N35, 2009.
- BABU, G. D. K. et al. Comparison of chemical composition and antifungal activity of *Curcuma longa* L. leaf oils produced by different water distillation techniques. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 22, n. 3, p. 191–196, maio 2007.
- BRAGA, M. E. M.; MORESCHI, S. R. M.; MEIRELES, M. A. A. Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingiber officinale* R. starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 340–346, 2006.
- CARNEIRO, A. P. M. et al. Farelo de babaçu em rações para frangos de corte na fase final: desempenho e avaliação econômica. **Ciência Animal Brasileira**, v. 10, n. 1, p. 40–47, 2009.
- CARR, L. G. et al. Influência da adição de caulim e CaCO₃ nas propriedades mecânicas das espumas de amido. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos materiais, CBECiMat, Foz do Iguaçu**, p. 8778–8786, 2006.
- CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. DA. Manual tecnológico de

- aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu. 2012.
- CARVALHO, J. D. V. Cultivo de babaçu e extração do óleo. **Dossiê Técnico. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília–CDT/UnB**, 2007.
- CINELLI, B. A. et al. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue : A bioprocess within the context of biorefinery. **FUEL**, v. 124, p. 41–48, 2014.
- DOI & FUKUDA. **Biodegradable plastics and polymers**. Amsterdam: Elsevier Ltd, 1994.
- HASHEM, M.; ALAMRI, S. Contamination of common spices in Saudi Arabia markets with potential mycotoxin-producing fungi. **Saudi journal of biological sciences**, v. 17, n. 2, p. 167–175, 2010.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Anuário Estatístico do Brasil**, v. 75, p. 1–46, 2015.
- JACOMETTI, G. A. et al. The physicochemical properties of fibrous residues from the agro industry. **LWT - Food Science and Technology**, v. 62, n. 1, p. 138–143, 2015.
- KAYA, S.; MASKAN, A. Water vapor permeability of pestil (a fruit leather) made from boiled grape juice with starch. **Journal of food engineering**, v. 57, n. 3, p. 295–299, 2003.
- MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, maio 2014.
- MANIGLIA, B. C. et al. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1187e1195, 2015.
- MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47–55, 2016.
- NAIR, K. P. P. The agronomy and economy of turmeric and ginger: the invaluable medicinal spice crops. **The Invaluable Medicinal Spice Crops, Elsevier**, v. 1, 2013.
- PARRA, D. F. et al. Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. **Carbohydrate polymers**, v. 58, n. 4, p. 475–481, 2004.
- PHILP, J. C.; RITCHIE, R. J.; GUY, K. Biobased plastics in a bioeconomy. **Trends in biotechnology**, v. 31, n. 2, p. 65–67, 2013.
- PLASTICS EUROPE, 2016. **Plastics Europe**. Disponível em: <<http://www.plasticseurope.org>>. Acesso em: 18 abr. 2016.
- SIRACUSA, V. et al. Biodegradable polymers for food packaging: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 634–643, 2008.
- SOLER, M. P.; VITALI, A. DE A.; MUTO, E. F. Tecnologia de quebra do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 4, p. 717–722, 2007.
- TEIXEIRA, M. A. Babassu—a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 857–864, 2008.
- ZYLBERSZTAJN, D. et al. Reorganization of the agribusiness of the babaçu in the state of Maranhão. 2000.

Capítulo 1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1. *Cúrcuma* (*Cúrcuma longa* L.)

A *Cúrcuma Longa* L., conhecida também como açafrão da Índia e no mercado internacional como “turmeric”, é uma planta monocotiledônea, do tipo herbácea, pertence à família *Zingiberaceae*, nativa do sudeste asiático, mais precisamente das florestas tropicais da Índia onde ocorre a máxima diversidade genética (SASIKUMAR, 2005). Esta planta foi originalmente utilizada na preservação de alimentos e como tempero culinário (UPTON et al., 2016), cobiçada também pelas indústrias química e alimentícia, graças à possibilidade de aplicação de seu extrato como corante natural (BABU et al., 2007).

A planta atinge em média 120 a 150 centímetros de altura em condições favoráveis de clima e solo, produz flores brancas com tons rosados, apresenta folhas longas de cor verde escuro e um rizoma principal periforme com ramificações secundárias laterais, compridas e tuberizadas (Figura 1.1) (SILVA FILHO et al., 2009). Os rizomas crescem agrupados no solo, abaixo do colo da planta, organizados numa estrutura normalmente denominada “mão”, onde os rizomas menores, “dedos”, agrupam-se ao redor de um maior chamado “pião” (Figura 1.1B) (MAIA, 1991).

A cultura da cúrcuma não exige tratos culturais especiais, desenvolvendo-se bem em diversas condições tropicais, em altitudes que variam do nível do mar a 1.500 metros e a temperaturas de 20 a 30 °C. Seu ciclo vegetativo varia de sete a nove meses e sua propagação se dá pela divisão das raízes, sendo a colheita feita quando as folhas tornam-se amarelas (PEREIRA; STRINGHETA, 1998). Os rizomas são retirados da terra, lavados e secos para serem processados, pois é a partir desta raiz que se obtém o pó de cúrcuma, amplamente utilizado na culinária (Figura 1.1C) (GOVINDARAJAN, 1980).

Figura 1.1. (A) Fotos da planta, do (B) rizoma de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) fresco e (C) seco. Fonte: (A) e (C) fotos tiradas pela própria autora, (B) COLLINO (2014)

A partir da cúrcuma têm-se disponível, três principais produtos comerciais: o pó de cúrcuma, a oleoresina de cúrcuma e o extrato de curcumina. O **pó de cúrcuma**, que consiste em raízes secas e moídas contendo cor e aroma, é um componente indispensável ao ‘curry’ indiano além também de ser utilizado em pastas de mostarda e em condimentos. A **oleoresina da cúrcuma** é obtida por extração com solventes do pó de cúrcuma, com rendimento de cerca de 12% e apresenta teores de 30 a 40% de pigmentos expressos em curcumina e de óleo volátil entre 15 e 25%. É um produto altamente viscoso e de cor marrom alaranjada. Entretanto, quando diluído a níveis de uso, obtém-se cor amarela brilhante. Apresenta o aroma característico da cúrcuma in natura, pungente e de sabor amargo. A função predominante é colorir. É largamente utilizada em pickles, maionese, mostarda, revestimento de filés de peixe congelado, produtos cárneos, massas alimentícias, sucos, gelatinas, queijos e manteiga (PEREIRA; STRINGHETA, 1998; SANTOS; OLIVEIRA, 1991). O **extrato de curcumina** purificado é o corante sem aroma ou sabor residual, concentrado, obtido por extração com solventes do pó de cúrcuma seco. Em alguns produtos alimentícios como

bebidas, gelatinas, queijos, sorvetes, produtos de confeitaria e manteiga, o aroma da cúrcuma é indesejável sendo preferível utilizar a curcumina purificada (FREUND; WASHAM; MAGGION, 1988; SANTOS; OLIVEIRA, 1991).

A cúrcuma pode ser aplicada como possível substituto da tartrazina, corante sintético, em níveis de 0,002 a 0,1%, ou ainda combinada à páprica em muitos queijos processados e em produtos à base de gordura. A cúrcuma tem sido utilizada para temperar aves, frutos do mar e arroz e como corante e *flavorizante* em picles (FREUND; WASHAM; MAGGION, 1988; PEREIRA; STRINGHETA, 1998).

O interesse na produção de corantes naturais, como a curcumina, tem aumentado recentemente, pois muitos estudos demonstram que corantes sintéticos podem causar alergias, e pode até mesmo ser carcinogênico, além do fato de que alguns órgãos como o Codex Alimentarius e a Organização Mundial de Saúde têm proibido o uso de alguns corantes sintéticos em alimentos (BHATTI et al., 2010). Dessa forma, a crescente demanda por produtos derivados da cúrcuma pelas indústrias de alimentos, cosméticas e farmacêuticas pode expandir o cultivo de açafrão nos próximos anos (SIGRIST et al., 2011).

A Tabela 1.1 apresenta dados da literatura sobre a composição química de rizomas de cúrcuma. Em geral, o amido é o principal componente (25 a 50%), seguido por proteínas (4 a 10%), fibras (3 a 10%) e cinzas (2 a 7%).

Tabela 1.1. Composição química dos rizomas de cúrcuma crescidos na Índia

Componentes	Conteúdo (g/100 g)			
	Govindarajan; Stahl (1980)	Cecílio Filho et al. (2000a)	Leonel; Sarmiento; Cereda (2003)	Braga et al. (2003)
<i>Umidade</i> ¹	-	74,70	84,71	85,2
<i>Proteína</i>	6 to 11	11,68	10,71	10,74
<i>Lipídeos</i>	-	7,20	4,85	5,10
<i>Amido</i>	30 to 50	35,30	47,04	19
<i>Fibras</i>	-	5,50	9,43	3
<i>Cinzas</i>	2 to 6	6,44	10,70	8,50
<i>Extrato não hidrogenado</i>	-	69,17	-	-

¹ Valor expresso em base úmida

Avaliando a Tabela 1.1, nota-se que o rizoma da cúrcuma apresenta atributos nutritivos, considerado alimento energético, mas atenção especial é dada a presença do

corante curcumina e óleos essenciais que são cobiçados pelas indústrias, principalmente, alimentícia e têxtil (BABU et al., 2007).

A cúrcuma atua amplamente no mercado como um corante e flavorizante, porém vários estudos que estão sendo realizados indicam sua forte atuação na área medicinal. A cúrcuma tem extensa aplicação na medicina tradicional de vários países asiáticos (EUTERPIO et al., 2011) e tem sido recentemente, descoberta como uma fonte potencial de novos medicamentos para uma variedade de doenças (CORCOLON; LAURENA; DIONISIO-SESE, 2015). A curcumina é um componente ativo da *Cúrcuma longa* L. e apresenta características antioxidantes, anti-inflamatórias, hepatoprotetoras, antimutagênicas e antimicrobianas em vários sistemas do corpo, sendo considerada uma alternativa segura e não tóxica para medicamentos convencionais, apresentando um papel promissor no tratamento de câncer e outras doenças, como a gengivite (GUIMARÃES et al., 2011; NAGPAL; SOOD, 2013; STOYELL; MAPPUS; GANDHI, 2016; XIE et al., 2015). A curcumina também tem sido um candidato anti-inflamatório proeminente para o tratamento da fibrose cística, Alzheimer, doenças da malária e câncer (BHATTI et al., 2010; DUKE, 2007; GUPTA; MISHRA; LAL, 2015; MAHESHWARI et al., 2006; NAM et al., 2014; YALLAPU; JAGGI; CHAUHAN, 2012).

O extrato de curcumina contém três curcuminóides que lhe confere a cor amarelo alaranjada: curcumina (77%), demetoxicurcumina (17%) e bisdemetoxicurcumina (3%) (AGGARWAL et al., 2013; JOSHI; JAIN; SHARMA, 2009).

Os curcuminóides são produtos naturais cujo esqueleto básico é caracterizado pela presença de dois grupos arila separados por sete átomos de carbono, apresentando uma grande variedade de propriedades farmacológicas (ARAÚJO; DA LUZ DIAS; TAKAHASHI, 1999). Destaca-se na Figura 1.2, a estrutura química dos curcuminóides, na qual se pode observar que a curcumina apresenta dois grupos metoxila, a demetoxicurcumina contém apenas um grupo metoxila e a bis-demetoxicurcumina não apresenta grupo metoxila (JULIE; JURENKA, 2009; KRISHNASWAMY, 2008). A alta atividade antioxidante deste material está relacionada ao número de grupos hidroxilas no anel aromático dessas estruturas (HAMAGUCHI; ONO; YAMADA, 2010; ROSSI et al., 2008).

Figura 1.2. Estrutura química dos curcuminóides presentes na *Cúrcuma Longa L.*

Fonte: OSORIO-TOBÓN et al. (2016)

A produção anual mundial de cúrcuma é estimada em 1100.000 t / ano, sendo a Índia o maior produtor, exportador e consumidor e responsável por 82% da produção mundial e 45% das exportações totais (NAIR, 2013). A cúrcuma também é cultivada nos trópicos asiáticos, sua produção se estende ao sul da China, Sri Lanka, Indonésia, Filipinas, África e Austrália (JYOTHI; MOORTHY; VIMALA, 2003; VELAYUDHAN et al., 1999). A cultura de rizomas de cúrcuma é pouco conhecida na agricultura brasileira, mas tem se adaptado com sucesso ao solo brasileiro (CECILIO FILHO et al., 2000b). A cúrcuma foi introduzida no Brasil durante o período colonial; os bandeirantes a utilizavam para demarcar regiões de garimpo (MAY et al., 2005). A planta se adaptou bem e hoje é encontrada de modo subespontâneo em vários estados brasileiros (CECILIO FILHO et al., 2000a), tais como São Paulo, Goiás e Minas Gerais (SEBRAE, 2011).

Não há estatísticas muito recentes sobre a cultura do açafrão no Brasil, sendo que as mais atualizadas constam no Censo Agropecuário de 1995. A produção brasileira de açafrão foi em torno de 4486 toneladas e os cinco municípios com maior contribuição são: Mara Rosa/GO (23,8%), Ibité/MG (15,9%), Suzano/SP (10,7%), Mogi das Cruzes/SP (8,54%) e Santo Antônio do Paraíso/PR (2,9%) (IBGE, 1995). O cultivo da cúrcuma tornou-se mais expressivo na década de 60, com a produção na região do município de Mara Rosa, em Goiás, com o intuito de atender a demanda por corantes naturais para as indústrias paulistas (SIGRIST et al., 2009). Como os dados apontam, o município de Mara Rosa apresenta a maior produção em nível nacional e é conhecido como a capital nacional do açafrão. Em 2003 foi fundada a Cooperativa dos Produtores de Açafrão de Mar Rosa e Região (Cooperaçafrão) (SEBRAE, 2011). A vantagem da produção brasileira é a de situar-se na época de entressafra da produção indiana, sendo a época de colheita da cúrcuma brasileira de junho a setembro e a época de maior comercialização de agosto a novembro (SIGRIST et al., 2009).

A extração do pigmento de cúrcuma pode ser realizada a partir de rizomas secos por extração Soxhlet com o uso de solventes como etanol, acetona e éter (método mais utilizado),

por sonicação, por extração líquido-líquido com acetona, metanol, etanol ou isopropanol ou por extração com fluido de CO₂ supercrítico (BRAGA et al., 2003; BRAGA; MORESCHI; MEIRELES, 2006; EUTERPIO et al., 2011; JOSHI; JAIN; SHARMA, 2009).

Maniglia et al., (2014) caracterizaram o resíduo da extração do pigmento de cúrcuma obtido pelo método de Soxhlet; Estes autores empregaram duas misturas de solventes: etanol / isopropanol (1:1, v/v) e metanol / acetona (1:1, v/v). Braga et al. (2003) caracterizaram o resíduo da extração do pigmento de cúrcuma obtido com fluido de CO₂ supercrítico.

A Tabela 1.2 representa a percentagem de composição dos resíduos obtidos após estas extrações. Ambos os resíduos continham amido (52 a 58%) e fibras (19 a 25%), bem como proteínas (9%) e lipídeos (1,3%).

Tabela 1.2. Composição química (g / 100 g de cúrcuma em base seca) dos resíduos obtidos após extração de corante de cúrcuma pelo Soxhlet e métodos de fluxo supercrítico

<i>Componentes</i>	Soxhlet (Etanol/ isopropanol) [1]	Soxhlet (Metanol/acetona) [1]	Fluido supercrítico CO₂ [2]
<i>Umidade</i>	5,44 ± 0,09	4,46 ± 0,19	---
<i>Cinzas</i>	11,51 ± 0,14	10,24 ± 0,18	7,35 ± 0,03
<i>Lipídeos</i>	1,35 ± 0,03	1,31 ± 0,07	0,23 ± 0,05
<i>Proteínas</i>	9,33 ± 0,01	9,97 ± 0,25	14,65 ± 0,05
<i>Amido</i> *	52,37	58,79	41 ± 3
<i>Fibras</i>	25,44	19,69	2,00 ± 0,03

* Calculado pela diferença. Os valores são expressos em base seca, com exceção da umidade.

Referências: [1] (MANIGLIA, 2012), [2] (BRAGA et al., 2003)

Os resíduos obtidos após ambos os métodos de extração consistem principalmente de amido. Braga et al. (2003) observaram também que este resíduo apresentou traços de curcuminóides (coloração amarela). Maniglia et al. (2014, 2015) além de observarem a presença ainda persistente de cor amarelada no resíduo, quantificaram os curcuminóides presentes por HPLC (15,02 mg / L de curcumina, 25,50 mg / L de demetoxicurcumina e 22,19 mg / L de bisdemetoxicurcumina) e também a atividade antioxidante por análise de DPPH (74%) deste material.

Dessa forma, pode-se observar que o resíduo de cúrcuma além de ser uma fonte de amido, apresenta propriedades ativas devido à presença persistente de curcuminóides.

2. Babaçu (*Orbignya phareolata* Mart)

O babaçu é um tipo de palmeira oleaginosa da família botânica *Arecaceae*, que recebeu este nome de origem Tupi-Guarani que significa “grande fruto” (CRUZ, 2006), mas também pode ser conhecido como coco de macaco, aguaça ou uauçu (SOUSA, 2008). Trata-se de um recurso extrativista oleífero, sendo que sua exploração envolve o trabalho de milhares de famílias, contribuindo para conter o êxodo rural, além de exercer um papel fundamental na manutenção da fertilidade do solo (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; CARVALHO, 2007). As indústrias dos segmentos de higiene, limpeza e cosméticos absorvem 35 mil toneladas anuais de óleo bruto de babaçu (ALBIERO et al., 2007).

A literatura relata que as palmeiras de babaçu atingem até 20 m de altura (Figura 1.3), possuem um tronco cilíndrico e copa característica em formato de taça. Essa espécie apresenta-se sobre variadas unidades de solo e climas com ampla variação de pluviosidade anual, que vão do tipo semiárido tropical ao tropical úmido com ligeiro déficit hídrico. Cada palmeira pode produzir 2.000 cocos por ano, de junho a janeiro, os quais medem 6 a 13 cm de comprimento (TEIXEIRA, 2003). A produção de cachos inicia por volta de 8 anos. Poucos predadores conseguem ter acesso às castanhas, uma vez que o fruto é muito duro, sendo necessárias 5 toneladas métricas de pressão para quebrá-lo (CRUZ, 2006). O fruto é uma drupa com elevado número de frutos por cacho (às vezes mais de 100), com até 4 cachos por palmeira (habitat natural), podendo chegar de 15 a 25. Os frutos são em formatos elipsoidais, mais ou menos cilíndricos, pesando entre 90 a 280 g (BARROS, 2011).

O coco, fruto da palmeira de babaçu, é composto por quatro partes principais: epicarpo (camada externa fibrosa e rija), mesocarpo (camada intermediária entre o epicarpo e o endocarpo), endocarpo (camada interna lenhosa, onde ficam alojadas as amêndoas) e amêndoas (cor branca, coberta por uma película de cor castanha, de 3 a 4 por fruto) (TEIXEIRA, 2008). A avaliação proporcional das diferentes partes que correspondem ao fruto do babaçu mostra que cerca de 13% do peso total do fruto corresponde ao epicarpo; 20% ao mesocarpo, 58% ao endocarpo e 9% as amêndoas (Figura 1.3) (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012).

Figura 1.3. Palmeira, cachos e o coco de babaçu

com as diferentes partes que o compõem (amêndoas, endocarpo, mesocarpo e epicarpo)

Fonte: CARRAZZA; ÁVILA; SILVA (2012)

Conforme já mencionado, o principal produto extraído do coco de babaçu é o óleo, proveniente das **amêndoas** que estão inseridas no interior do endocarpo. O óleo corresponde a cerca de 60% da amêndoa e tem potencial de aplicação na indústria como em alimentos, cosméticos e detergentes, bem como a produção de biodiesel. Na culinária o uso deste óleo é restrito, uma vez que não concorre em preço e qualidade nutricional com outros óleos, como o de soja, girassol e amendoim (MAY, 1990). O resíduo da amêndoa tem sido utilizado como ração animal, adubo e carvão (DESER, 2007).

O **epicarpo** apresenta-se como um bom combustível, porém com baixo potencial de carbonização, no entanto com alto teor de cinzas. As fibras do epicarpo do coco babaçu podem também ser aproveitadas para a produção de xaxim, estofados, embalagens, vasos, placas, murai e adubos orgânicos. O **endocarpo** apresenta uma quantidade significativa de carbono fixo, sendo utilizado para carbonização ou queima. O endocarpo tem sido utilizado como combustível substituto da lenha, na agricultura e na indústria (alimentícia, veterinária, farmacêutica, química) e em artesanatos diversos. Já o **mesocarpo** contém cerca de 64 a 71% de amido em sua composição (EMBRAPA, 1984). Este material contém menos de 5% de carbono fixo, apresenta-se inapropriado tanto para carbonização quanto para queima, e, portanto, não é um bom material para ser utilizado como biomassa. O mesocarpo tem sido utilizado na alimentação humana, ração animal, como aglomerante para fabricação de briquetes e na produção de álcool (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; TEIXEIRA, 2008, CARNEIRO et al., 2009).

A cadeia produtiva do babaçu é relativamente simples, pois abrange a extração dos cachos com cocos na floresta e sua condução até uma área de processamento, na qual se separam a casca do coco (a parte fibrosa externa) e a parte dura (endocarpo) que contém as amêndoas que são cozidas e prensadas para se obter o óleo de babaçu (CARRAZZA; ÁVILA; SILVA, 2012; PAES-DE-SOUZA; BORRERO, 2011).

O fruto do babaçu é responsável por quase 30% da produção brasileira de extrativos vegetais, empregando mais de dois milhões de pessoas. Mesmo com grande destaque na economia de estados da União, é uma cultura que necessita de maiores estudos na exploração do seu potencial, uma vez que seu aproveitamento econômico está ligado à extração e aproveitamento do óleo da castanha, rejeitando 90% do fruto, que pode ser aproveitado com as tecnologias disponíveis, quer como fonte energética, como matéria-prima para indústria siderúrgica, de alimento, nutrição animal, dentre outros (TEIXEIRA, 2003). Conforme Ferreira et al. (2006) afirmaram, pode-se aproveitar integralmente o coco de babaçu, pois a partir de uma tonelada de coco pode-se produzir 40 kg de óleo (4 %) do total, 80 litros de álcool, 120 kg de combustíveis primários e 145 kg de carvão. No entanto, em escala comercial, somente o carvão e o óleo têm sido produzidos (MIRANDA, 2001).

Barros (2011) afirma que o babaçu ocorre nativo nos Estados do Pará, Maranhão, Ceará, Piauí, Bahia, Minas Gerais, Goiás e Tocantins (Figura 1.4). O Estado do Maranhão é responsável por 90% da produção nacional do Brasil, seguidos por Piauí e Tocantins. Isso acontece devido às características intrínsecas da produção do babaçu, que é o extrativismo (IEPAGRO, 2010). O babaçu ocorre em outros países da América do Sul, destacando-se os babaçuais da Bolívia (EMBRAPA, 1984; TEIXEIRA, 2003).

Em 2014, foram colhidas 89,79 toneladas de cocos de babaçu no Nordeste, Norte e Centro-Oeste do Brasil (IBGE, 2015). Observa-se que a produção de amêndoas de babaçu é significativa, pois segundo dados do IBGE (2015), é o terceiro produto florestal não madeireiro em valor produzido no Brasil, com um montante em torno de R\$128 milhões em 2014.

Figura 1.4. Áreas de ocorrência do babaçu no Brasil
Fonte: BARROS (2011)

3. Amido

O amido é o principal polímero presente nos resíduos a serem trabalhados. Trata-se de um polissacarídeo de armazenamento presente nas células de tubérculos, como batatas e mandioca, e sementes, como milho e trigo. O amido é um carboidrato constituído por dois principais polímeros: amilose (Figura 1.5A) que é um homopolímero linear que contém entre 300 e 1000 unidades de α -D-glicopiranoses, unidas por ligações α -1,4 glicosídicas, e por amilopectina (Figura 1.5B) que apresenta uma estrutura ramificada constituída por cadeias lineares de 20-30 unidades de α -D-glicose unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 (CAMPOS; KWIATKOWSKI; CLEMENTE, 2011).

Figura 1.5. Estrutura química dos polímeros presentes no amido

(A) amilose – ligação α -1,4 circulada em azul e (B) amilopectina – ligação α -1,6 circulada em vermelho, Fonte: TESTER; KARKALAS; QI (2004)

Este material apresenta alta disponibilidade, fácil acesso, baixo custo e propriedades físico-químicas interessantes como sua biocompatibilidade, biodegradabilidade e não toxicidade (YULIANA et al., 2012). Dessa forma, o amido é amplamente utilizado não apenas em alimentos, mas também na indústria farmacêutica, biomédica e indústria de polímeros (AFOLABI et al., 2012).

Como grande parte das fontes de amido mais exploradas são utilizadas para alimentação humana, muitos pesquisadores têm buscado alternativas sustentáveis, investigando novas fontes de amido a partir de biomassa agroindustrial. O amido é relativamente fácil de separar da biomassa agroindustrial por métodos de separação alcalina, ácida ou enzimática (ARVANITOYANNIS; KASSAVETI, 2009). Como a maioria dos métodos de isolamento afeta as propriedades do material final é essencial identificar a técnica de isolamento mais adequada em termos de pureza, rendimento e propriedades do amido (CORREIA; BEIRÃO-DA-COSTA, 2012). A extração do amido de forma comercial é feita por moagem ou ralação, separação da fibra e suspensão de amido em água, centrifugação, purificação, desidratação e secagem (AGAMA-ACEVEDO et al., 2014; SANTOS et al., 2013). No entanto, alguns tipos de amidos exigem novas etapas no processo de extração.

Dessa forma, existem inúmeros métodos disponíveis para o isolamento do amido, sendo necessário investigar para cada material o melhor procedimento a se utilizar.

No caso do amido estar associado a proteínas e fibras, métodos alcalinos, ácidos, ou enzimáticos tornam-se necessários para melhor liberação do amido. Belhadi et al. (2013) verificaram que para o isolamento de amido do sorgo, o método alcalino promoveu maior rendimento e o método ácido um amido mais puro. No caso de castanha Portuguesa, o método alcalino resultou em maior rendimento de amido em comparação ao método enzimático (CORREIA & BEIRÃO-DA-COSTA, 2012). As propriedades do amido de ervilha também foram dependentes do método de isolamento de amido empregado (método ácido, alcalino ou enzimático). O amido de ervilha isolado pelo método alcalino apresentou maior pico de viscosidade e maior temperatura de pico e de entalpia de gelatinização que o amido isolado por outros métodos (SUN et al., 2015). Palacios-Fonseca et al. (2013) observaram que os métodos (ácido ou alcalino) usados para isolar o amido de milho influenciaram no teor de amilose, na cristalinidade, e na entalpia de gelatinização do amido – o método alcalino produziu grânulos de amido com baixo teor de proteínas e lipídeos e com maior valor de entalpia de gelatinização.

4. Filmes biodegradáveis

Filmes biodegradáveis têm por definição ser uma fina camada de material biodegradável que protege a superfície de um produto (CIOLACU; NICOLAU; HOORFAR, 2014) e que pode ser degradado por ação enzimática de organismos vivos, como bactérias, leveduras, fungos resultando como produtos finais do processo: CO₂, H₂O e biomassa sob condições aeróbias e hidrocarbonetos, metano e biomassa em condições anaeróbicas (DOI & FUKUDA, 1994; OJEDA, 2013). Esta degradação pode acontecer em cerca de 20 dias, enquanto o produto tradicional demora até 500 anos para desaparecer na natureza (ALVES; TOMÁS, 2003; CARR et al., 2006).

A busca por um material oriundo de fontes renováveis, com durabilidade em uso e degradabilidade após o descarte, teve início com o crescente impacto ambiental causado por embalagens plásticas aliado ao crescimento do uso desse tipo de embalagem (FALCONE; AGNELLI; DE FARIA, 2007).

Os filmes biodegradáveis são formados a partir de biopolímeros como proteínas (caseína, proteínas do soro do leite, proteína do milho (zeína), proteína do trigo (glúten), colágeno e gelatina), polissacarídeos e seus derivados (celulose, quitosana, amido, alginatos,

pectinas, e gomas) que são capazes de formar uma rede tridimensional semi-rígida que retém o solvente (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995). Essa rede tridimensional é formada a partir de associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias dos polímeros (THARANATHAN, 2003). O grau de coesão depende da estrutura do polímero, do processo de fabricação, dos fatores físicos (temperatura, técnica de evaporação e aplicação) e da presença de plastificante (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

O princípio da formação dos filmes se baseia em um processo de gomificação que consiste na dispersão de macromoléculas em um solvente ou mistura de solventes adequados, com posterior adição de aditivos para melhorar as propriedades mecânicas ou protetoras, obtendo assim uma solução filmogênica que será submetida a secagem formando o filme (VICENTINO et al., 2011). Para a formação destes filmes, o método mais utilizado para a pesquisa é o *casting* em que solução filmogênica é depositada sobre um molde não adesivo e em seguida a secagem em estufas (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

Os filmes podem ser formados a partir de um único composto isolado, ou por blendas naturais (mais de um composto presente, sendo a mistura de origem natural) ou blendas não naturais (mais de um composto presente, sendo a mistura feita durante o processamento).

4.1 Filmes de amido

O uso do amido na produção de filmes baseia-se nas propriedades físicas, químicas e funcionais da amilose para formar géis e no seu desempenho para formar filmes. Devido a sua linearidade, as moléculas de amilose em solução, tendem a orientar-se paralelamente, aproximando-se para formar ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes (WURZBURG, 1986a). A amilose tem excelente capacidade de formação de filme, formando materiais fortes, isotrópicos, inodoros, insípidos e incolores (CAMPOS; KWIATKOWSKI; CLEMENTE, 2011).

Os amidos nativos são semi-cristalinos e contêm regiões cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas formadas por ligação de hidrogênio entre as estruturas de amilose e amilopectina (JENKINS; RICHARD; DAIGGER, 1993). Por conseguinte, a dispersão de amido requer aquecimento em água ou outro solvente, o que perturba a estrutura cristalina do amido e permite que as moléculas de solvente interajam com os grupos hidroxila da amilose e da amilopectina, levando a solubilização parcial de amido (HOOVER, 2001). Assim, quando os grânulos se incham em presença de água, abrem-se, incham e hidratam para iniciar o processo de gelatinização ou perda de ordenamento molecular e granular (KRAMER, 2009).

A estrutura do grânulo de amido destruída durante o aquecimento forma um gel. No entanto, por não estar em equilíbrio termodinâmico, sua estrutura cristalina pode ser retomada com o resfriamento. A capacidade do grânulo de amido reordenar a sua estrutura após o processo de gelatinização, é conhecido com retrogradação (ELIASSON, 2016).

Em geral, os filmes de amido são transparentes, fáceis de processar, fornecem boa barreira contra oxigênio e dióxido de carbono, são facilmente biodegradáveis e compatíveis com outros materiais, o que facilita sua elaboração. No entanto, apresentam alta permeabilidade ao vapor de água, alta solubilidade em água e são muito higroscópicos, frágeis e quebradiços (ACOSTA et al., 2013; DE SOUZA; DITCHFIELD; TADINI, 2009).

Na literatura, encontram-se muitas pesquisas que envolvem a elaboração de filmes de amido com diferentes fontes. Como por exemplo, Zhang & Han (2006) com o amido de ervilha, Flores et al. (2007) com amido de tapioca, Araújo-Farro et al. (2010) com filmes de amido de quinoa, Fakhoury et al., (2012) e Kechichian et al. (2010) com amido de mandioca, Pelissari et al., (2013) com amido de banana, Dias et al. (2010) com amido de arroz, Abdorreza; Cheng & Karim (2011) com o amido de sago, Zavareze et al. (2012) com o amido de batata, Moreno et al. (2014) com o amido de milho, Zhong & Li (2014) com o amido de kudzu, Sanyang et al. (2015) com o amido de palma de açúcar, Daudt et al. (2016) com o amido de pinhão, entre outros.

4.2 Blendas poliméricas

Blenda polimérica é uma mistura física de dois ou mais polímeros, com características constitucionais ou configuracionais diferentes, sem que haja reação química entre eles (MANO; MENDES, 2004). A interação entre as cadeias poliméricas é predominantemente do tipo secundária, ou seja, intermolecular (CANEVAROLO JR, 2006). As blendas poliméricas apresentam as propriedades individuais dos polímeros combinadas resultando em um material com características diferenciadas (SANTOS et al., 2015).

As blendas podem ser de origem natural ou podem ser formadas durante o processamento dos materiais.

4.2.1 Blendas naturais

Filmes elaborados a partir de um único biopolímero como polissacarídeos e proteínas apresentam em comparação às embalagens sintéticas baixa barreira a vapor de água e insatisfatória resistência mecânica e alongamento (MONTAÑO-LEYVA et al., 2013). Para

superar esse problema, pesquisadores têm explorado a elaboração de filmes biodegradáveis a partir de blendas naturais que consistem em misturas naturais (carboidratos, proteínas, lipídeos e fibras) obtidas na forma de farinha a partir de matérias-primas de origem vegetal, tais como cereais, tubérculos e rizomas.

O surgimento no interesse por estes materiais é devido a favorável e natural compatibilidade termodinâmica dos biopolímeros, que impedem o aparecimento de separação de fases (GRINBERG; TOLSTOGUZOV, 1997), diferente do que muitas vezes ocorre ao se misturar biopolímeros durante o processamento dos filmes (ARVANITOYANNIS; KASSAVETI, 2009).

Estes filmes têm suas propriedades dependentes do tipo da interação formada pela mistura de biopolímeros (amido, proteína e fibras) e pelo lipídeo, e também em relação à distribuição dessas interações dentro da matriz do filme, do balanço das interações hidrofílicas e hidrofóbicas, assim como da concentração de cada componente dentro do filme (ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012a; TAPIA-BLÁCIDO et al., 2007).

Na literatura são encontrados diferentes trabalhos focando na elaboração de filmes biodegradáveis à base de farinhas.

Tapia-Blácido; Sobral & Menegalli (2005) desenvolveram filmes de farinha de amaranto. Os autores concluíram que os filmes de farinha de amaranto apresentaram coloração amarelada, moderada opacidade, alta flexibilidade e baixa resistência mecânica. No entanto, apresentaram menor permeabilidade ao oxigênio e a água que filmes de proteína e polissacarídeos.

Dias et al. (2010) produziram filmes a base de farinha e amido de arroz e notaram que ambos os filmes apresentaram estruturas compactas e com propriedades mecânicas similares. No entanto, a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farinha foi duas vezes superior à dos filmes de amido.

Andrade-Mahecha; Tapia-Blácido & Menegalli (2012b) desenvolveram filmes de farinha de achira e obtiveram materiais com boas propriedades mecânicas, baixa permeabilidade ao vapor de água e solubilidade quando comparada a filmes elaborados com outras farinhas de tubérculos.

Pelissari et al. (2013) produziram filmes de farinha e amido de banana e notaram que os filmes de farinha foram menos resistentes e mais alongáveis, mais amarelados e porosos

que os filmes de amido. Estes autores enfatizaram que o uso de farinhas é interessante por ser mais barato de se obter do que amidos comerciais.

Maniglia et al. (2014, 2015) produziram filmes de farinha de cúrcuma. Os autores observaram que os filmes elaborados a partir desta farinha, proveniente de um resíduo agroindustrial, apresentou além de alta resistência e baixa solubilidade, a presença de compostos ativos que lhe conferiram propriedade antioxidante.

Salas-Valero; Tapia-Blácido & Menegalli (2015) produziram filmes de farinha de canihua (*cupi e illpa-inia*). Os filmes apresentaram maior bloqueio à luz, menor solubilidade e permeabilidade ao vapor de água que filmes de polissacarídeos.

Daudt et al. (2016) produziram filmes de farinha e amido de pinhão. Filmes de farinha apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água e opacidade, menor rigidez, tensão e alongação que os filmes de amido.

4.2.2 Blendas não naturais

A possibilidade de alterar as propriedades de um polímero por meio da simples adição de outros polímeros com custos menores é mais vantajosa do que alterar o processo de polimerização ou sintetizar um novo polímero. Portanto, as misturas de polímeros é uma estratégia bastante atrativa para a indústria (BLAZEK, 2012).

As formas mais comuns de se produzir blendas não naturais são a mistura dos materiais poliméricos na forma fluida a quente ou a dissolução dos componentes em um mesmo solvente. A primeira técnica é um método amplamente utilizado na indústria e o segundo é mais usual para experimentos em menor escala (SIONKOWSKA, 2011).

As blendas possuem vantagens como a facilidade de ajustar as propriedades dos polímeros às necessidades de uso, bem como, gerar propriedades mecânicas, químicas ou de barreiras desejadas e com baixo custo, quando comparado à síntese de novos polímeros (NASCIMENTO et al., 2013).

Os filmes elaborados com os biopolímeros precisam ser competitivos em custo e em funcionalidade quando comparado com os plásticos sintéticos. Como consequência, os biopolímeros devem ser muitas vezes modificados para atender às expectativas do mercado. Neste contexto, o uso de blendas a partir de combinações de diferentes matérias-primas possibilita tornar o material final com melhores propriedades.

Na literatura há muitas pesquisas envolvendo o estudo de blendas. Como exemplo, temos Morro et al. (2016) que desenvolveram blendas de etileno-acrilato de butilo (EAB) com

amido termoplástico (AT) e notaram que a adição do amido promoveu um decréscimo nos valores de tensão (~ 44%) e alongação (67%), no entanto promoveu um aumento na biodegradação. Córdoba et al. (2008) estudaram blendas de amido de milho com alginatos e observaram que a presença de alginato aumentou a alongação e causou diminuição da energia de plastificação. Outro exemplo, Sun; Sum & Xiong, (2013) estudaram blendas com amido de ervilha e proteína isolada de amendoim (50:50). Os autores notaram que ao comparar os filmes de amido puro com as blendas houve diminuição da espessura, da tensão, da solubilidade e da permeabilidade do vapor, ligeiro aumento da opacidade e luminosidade e aumento da alongação.

Na literatura, a fécula de mandioca encontra-se como um material amplamente explorado para estudos de melhora de suas propriedades com a formação de blendas, como por exemplo: adição de outros polímeros como o polietileno de baixa densidade (VU; LUMDUBWONG, 2016) e poli(ácido láctico) (TEIXEIRA et al., 2012), adição de materiais de reforço como nanopartículas de amido acetilado (TEODORO et al., 2015), nanofibras de celulose (TEIXEIRA et al., 2009) e lignina de piaçava (MIRANDA et al., 2015) e adição de extratos vegetais como erva mate (JARAMILLO et al., 2016).

4.3 Filmes ativos

Tradicionalmente, os materiais de embalagens têm sido selecionados no sentido de ter mínima interação com o alimento que acondicionam, constituindo assim barreiras inertes. Entretanto, nas últimas décadas, diversos sistemas de embalagem têm sido desenvolvidos com o objetivo de interagir de forma desejável com o produto – são as embalagens ativas.

Embalagem ativa é definida como um sistema onde ocorre interação entre produto, embalagem e espaço-livre, o que resulta na melhora na qualidade e na segurança do produto (SUPPAKUL et al., 2003). De acordo com Vermeiren; Devlieghere & Debevere (2002), as embalagens ativas são aquelas que interagem com o alimento de maneira intencional, visando primordialmente à melhoria de suas características, alterando as condições dos produtos, aumentando sua vida de prateleira, segurança e qualidade ou até mesmo melhorando suas características sensoriais, diferentemente das embalagens convencionais, que se limitam à apenas proteger os alimentos das condições externas, as embalagens ativas têm várias funções adicionais.

Os chamados filmes ativos correspondem a esse tipo de embalagem que interage com o produto e proporciona benefícios extras em relação aos filmes convencionais (BODAGHI et al., 2013).

As embalagens ativas têm sido empregadas principalmente com a função de ação antimicrobiana e antioxidante devido os principais fatores de degradação dos alimentos serem a oxidação lipídica e o crescimento microbiano que provocam perda da qualidade sensorial e nutricional (GÓMEZ-ESTACA et al., 2010; JÚNIOR et al., 2015).

De acordo com Coma (2013), o interessante da embalagem ativa é que os componentes antimicrobianos e antioxidantes estão em contato com a superfície dos alimentos, local que inicia o processo de degradação. Além de que a migração destes compostos para o alimento ocorre lentamente, o que resulta em menor teor de conservantes incorporados no alimento.

Atualmente, diferentes estudos sobre a incorporação de agentes antimicrobianos e antioxidantes em diferentes matrizes filmogênicas têm sido estudados. A Tabela 1.3 apresenta exemplos de filmes à base de macromoléculas naturais incorporados com compostos bioativos.

Há também recentes estudos com fontes renováveis que já apresentam a presença intrínseca de compostos ativos associados a macromoléculas podendo ser utilizados como embalagem ativa para alimentos. Esse sistema natural das fontes renováveis torna a separação de fase entre a substância bioativa e a matriz polimérica mais difícil (MUÑOZ-BONILLA; FERNÁNDEZ-GARCÍA, 2012).

Como exemplo temos os filmes de farinha de cúrcuma elaborados por Maniglia et al. (2014, 2015) que exibiram atividade antioxidante devido à presença de curcuminóides. Pode-se citar também Dutta et al. (2009) que produziram filmes de quitosana e identificaram que estes filmes apresentaram alta atividade antimicrobiana.

Tabela 1.3. Filmes à base de macromoléculas naturais aditivados com compostos antioxidantes e antimicrobianos, Fonte: DE PAULA (2016) & REMEDIO (2015)

<i>Macromolécula</i>	<i>Composto ativo</i>	<i>Propriedade</i>	<i>Referências</i>
Gelatina	Extrato aquoso de alecrim e orégano	Antioxidante	Gómez-Estaca et al. (2007)
Quitosana	Corante natural cúrcuma	Antioxidante	Parize (2009)
Alginato	Extrato de ginseng	Antioxidante	Norajit; Kim; Ryu, (2010)
Hidroxipropil-metilcelulose	Ácido ascórbico, ác. Cítrico e óleo essencial de gengibre	Antioxidante	Atarés; Pérez-Masiá; Chiralt (2011)
Gelatina	Extrato de chá verde	Antioxidante	Wu et al.(2013)
Gelatina e quitosana	Óleo essencial de cravo	Antimicrobiana	Gómez-Estaca et al. (2010)
Proteína de soja	Óleo essencial de orégano e tomilho	Antimicrobiana	Emiroğlu et al. (2010)
Quitosana	Óleo essencial de alecrim	Antioxidante e antimicrobiana	Abdollahi; Rezaei; Farzi (2012)
Carragena	Óleo essencial de seriguela (<i>Satureja Hortensis</i>)	Antioxidante e antimicrobiana	Shojaee-Aliabadi et al. (2013)
Quitosana	Óleo essencial de <i>Thymus moroderi</i> e <i>Thymus piperella</i>	Antioxidante e antimicrobiana	Ruiz-Navajas et al. (2013)
Gelatina	Extrato etanólico de cúrcuma	Antioxidante e antimicrobiana	Bitencourt (2013)
Proteína de soja	Óleos essenciais (orégano e tomilho)	Antimicrobiana	Emiroğlu et al. (2010)
Amido de batata doce	Óleo essencial de orégano	Antimicrobiana	Ehivet et al. (2011)
Amido de milho	Multiflora e <i>Mentha pulegium</i>	Antimicrobiana	Ghasemlou et al. (2013)
Gelatina	Óleo de cânhamo e sálvia	Antimicrobiana	Cozmata et al. (2015)
Amido de mandioca	Extrato etanólico de própolis	Antimicrobiana	Araújo et al. (2015)
Gelatina de peixe e quitosana	Óleo essencial de orégano	Antimicrobiana	Hosseini et al. (2016)

4.4 Plastificantes

Um plastificante é um aditivo incorporado em um material (usualmente plástico) que serve para aumentar a flexibilidade, o alongamento, a facilidade de processamento (trabalhabilidade) do polímero, ou a distensibilidade. A adição de um plastificante provoca geralmente uma redução das forças intermoleculares coesivas ao longo das cadeias de polímero. As cadeias podem então mover-se mais livremente uma em relação à outra, e a rigidez do polímero é reduzida (VIEIRA et al., 2011b).

O plastificante atua aumentando o volume livre das estruturas, permitindo a mobilidade molecular reduzindo a relação entre a região cristalina e a amorfa, e consequentemente diminui a transição vítrea (BYUN; ZHANG; GENG, 2014). Estes compostos possuem cadeias poliméricas que interagem com os biopolímeros promovendo a redução de ligações de hidrogênio, diminuindo as forças intermoleculares, proporcionando assim, um aumento da flexibilidade dos filmes, porém diminui a barreira a gases e vapores ao aumentar a mobilidade deste polímero (BODMEIER; PAERATAKUL, 1997; GUILBERT; BIQUET, 1995).

Os filmes biodegradáveis produzidos a partir de polissacarídeos, proteínas, fibras e lipídeos apresentam estrutura com forte coesão quando desidratada, necessitando do uso de um plastificante para melhorar a mobilidade da cadeia. A água é o mais poderoso plastificante “natural” para os filmes de biopolímeros (MARCILLA; BELTRÁN, 2012a). Os demais plastificantes mais geralmente incorporados em filmes de biopolímeros são: compostos hidrofílicos tais como polióis (glicerol and sorbitol) (BERGO; MORAES; SOBRAL, 2013; DIAS et al., 2010a; GALDEANO et al., 2009; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009; PELISSARI et al., 2013a), açúcares tais como glicose e xilose (GALDEANO et al., 2009; VEIGA-SANTOS et al., 2007; ZHANG; HAN, 2006). Outro grupo de plastificantes são os que contêm moléculas de amida como formamida, acetamida e ureia (MA; YU; WAN, 2006; MAATOUG; LADHARI; SAKLI, 2007; XIAOFEI; JIUGAO; JIN, 2004).

5. Tratamento físico-química de material lignocelulósico

O uso de biomassa lignocelulósica para produção de material de reforço na indústria de polímeros tem atraído a atenção de muitas indústrias devido seu baixo custo, boa resistência mecânica, biodegradabilidade e ser proveniente de fontes renováveis de matérias prima disponíveis no mundo todo (ANDRADE-MAHECHA, 2012). Os materiais lignocelulósicos são constituídos principalmente de fibras: celulose, hemicelulose e lignina (Figura 1.6).

A **celulose** é uma macromolécula linear constituída por unidades repetitivas de D-anidroglicose ($C_6H_{11}O_5$) unidas por ligações β -1,4-glicosídicas com um grau de polimerização (DP) de cerca de 10.000 (Figura 1.6A). Cada unidade de repetição contém três grupos hidroxila. Estes grupos hidroxila e a sua capacidade para formar ligações de hidrogênio desempenham um papel principal na direção do empacotamento cristalino e no controle das propriedades físicas dos materiais de celulose (BISMARCK; MISHRA; LAMPKE, 2005). A celulose é recalcitrante ao ataque enzimático e microbiano, e também resiste a álcalis fortes (17,5% em peso). Além disso, a celulose é relativamente resistente a agentes oxidantes (BISMARCK; MISHRA; LAMPKE, 2005). No entanto, a hidrólise de celulose em açúcares solúveis em água na presença de ácidos é fácil (KUMAR; WYMAN, 2009).

As **hemiceluloses** são polissacarídeos compostos por heteropolímeros de D-xilose, L-arabinose, D-galactose, D-glucose e D-manose linear e ramificada (Figura 1.6B). As hemiceluloses formam a matriz de suporte da matriz de celulose. Em comparação com as cadeias de polímero da celulose, as cadeias de polímero de hemicelulose são muito mais curtas (DP de cerca de 50 a 300), ramificadas e não cristalinas, que torna as hemiceluloses mais susceptíveis à hidrólise por ácidos (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000; MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015; OH et al., 2015).

A **lignina** é um polímero polifenólico amorfo tridimensional constituído por diferentes unidades monoméricas precursoras de fenilpropano que diferem apenas na substituição de grupos metoxila nos anéis aromáticos (Figura 1.6C) (MAURYA; SINGLA; NEGI, 2015). A lignina fornece resistência mecânica à parede celular e serve como uma barreira química ao ataque microbiano. A sua natureza hidrofóbica tem uma parte significativa na condução da água em hastes de plantas (CHANG; HOLTZAPPLE, 2000; OH et al., 2015). Embora a lignina não sofra hidrólise ácida, é solúvel em álcalis quentes, fácil de oxidar e simples de condensar com fenol (BISMARCK; MISHRA; LAMPKE, 2005).

A eficiência do reforço dessas fibras frente à aplicação em materiais poliméricos está associada, principalmente, à celulose devido a sua alta cristalinidade (ANDRADE-MAHECHA, 2012). Comparado a outros compostos de reforço, como argilas, as fibras de celulose são preferíveis devido ao seu baixo custo e à sua rigidez e biodegradabilidade satisfatórias, que tornam estas fibras uma matéria-prima adequada para reforçar filmes. A maioria dos trabalhos tem focado em como a adição de fibras afeta as propriedades mecânicas de filmes e relataram um comportamento semelhante, pois a incorporação de fibras de

celulose aumenta a resistência à tração e o módulo de elasticidade e diminuí sua capacidade de alongamento. Exemplos de alguns trabalhos envolvendo a adição de fibras lignocelulósicas em filmes estão detalhados na Tabela 1.4.

Figura 1.6. Estrutura química da (A) celulose, (B) hemicelulose e (C) lignina

Fonte: desenhado pela autora no programa ChemSketch®)

Tabela 1.4. Propriedades Mecânicas de filmes adicionados de material lignocelulósico

<i>Polímero</i>	<i>Plastificante</i>	<i>Material lignocelulósico</i>	<i>Fibras</i>	<i>Tensão (MPa)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>	<i>Elongação (%)</i>	<i>Referências</i>
Amido de tapioca (4 g/100 g de solução)	Sorbitol (62.5 g/100 g de amido)	Nanofibras de celulose – bagaço de cana 5-8 nm e comprimento de poucos µm	0% (m/m) (base seca)	1,45	-	33,89	Wicaksono et al. (2013)
			4% (m/m) (base seca)	2,75	-	19,57	
Amido de mandioca (7 g/100 g de solução)	Glicerol/sorbitol (1:1) (30 g/100 g de amido)	Nanofibras de celulose – bagaço de cana Espessura: 2–11 nm Comprimento: 360–1700 nm	0% (m/m) (base seca)	4,1	44,5	83,3	Teixeira et al. (2009)
			20% (m/m) (base seca)	4,2	49,1	92,4	
Poli(vinil álcool) (5 g/100 g de solução)	-	Nanofibras de celulose – bagaço de cana Largura: 71 nm	0% (m/m) (base seca)	40	-	135	Mandal & Chakrabarty (2014)
			7,5% (m/m) (base seca)	60	-	185	
Amido de milho (4 g/100 g de solução)	Glicerol (20 g/100 g de amido)	Nanocristais de celulose – bagaço de cana Comprimento: 247 nm Diâmetro: 10 nm	0% (m/m) (base seca)	2,8	112	44,9	Slavutsky & Bertuzzi, (2014)
			3% (m/m) (base seca)	17,4	520	9,1	
Amido de milho (5 g/100 g de solução)	Glicerol (60 g/100 g de amido)	Nanocristais de celulose – bagaço de arroz Diâmetro: 10 a 12 nm	0% (m/m) (base seca)	10,0	327	33,1	Agustin et al., (2014)
			15% (m/m) (base seca)	26,0	896	3,6	

Modificações nas fibras dos materiais lignocelulósicos podem ser realizadas por tratamentos químicos, mecânicos e enzimáticos, com objetivo de aumentar a sua funcionalidade (LAHL; BRAUN, 1994).

Geralmente os tratamentos envolvem: inicial pré-tratamento para eliminar os componentes amorfos das fibras como hemiceluloses e lignina seguida de tratamento de hidrólise para quebrar a estrutura das fibras mais cristalinas (celulose) promovendo a redução de seu tamanho. No contexto de atuar como reforço de filmes biodegradáveis, a redução de tamanho aumenta a área superficial, aumentando, por consequência, a reatividade das partículas, que desempenham um papel iminente em processos químicos (ALEMDAR; SAIN, 2008; CHAUVE et al., 2005; SAMIR et al., 2004).

O uso do pré-tratamento mecânico permite o rompimento da biomassa lignocelulósica e diminuição do tamanho destes componentes. Pode-se citar como tratamentos mecânicos a trituração ou moagem. Behera et al. (2014) notaram que o processo de trituração do material lignocelulósico permitiu maior atuação do tratamento enzimático para a produção de nanofibras de celulose.

Pré-tratamentos químicos empregam agentes diferentes como o ozônio, os ácidos, bases, o peróxido e solventes orgânicos (HENDRIKS; ZEEMAN, 2009; SANCHEZ; CARDONA, 2008). Para a remoção de lignina utiliza-se um processo conhecido como deslignificação ou branqueamento que pode ser realizado mediante o emprego de agentes oxidantes como oxigênio, clorito de sódio e peróxido de sódio (mais adequado às legislações ambientais) (ANDRADE-MAHECHA et al., 2015; KAFLE et al., 2015). Outro componente amorfo das fibras que pode ser facilmente removido é a hemicelulose que pode ser solubilizada através de tratamentos ácidos ou alcalinos (IWAKI et al., 2013; SUN; CHENG, 2002).

Pré-tratamentos enzimáticos utilizam especialmente xilanases e celulasas, e visam a hidrólise de estruturas lignocelulósicas. A eficiência destes tratamentos, no entanto, é limitada por vários fatores de composição, tais como a presença de inibidores, a cristalinidade da celulose e o teor de lignina (ZHU et al., 2008).

Para promover a ruptura das fibras, é necessária a aplicação de uma combinação de tratamentos, pois como se pode ver cada tipo de fibra é mais vulnerável a um tipo de condição. O esquema de pré-tratamento e tratamento na Figura 1.7 é uma representação das fibras antes e após alguns tratamentos mencionados, evidenciando a possível hidrólise dessas estruturas. No início aplica-se tratamento alcalino ou ácido para solubilização da hemicelulose

e depois deslignificação para promover a hidrólise da lignina e parcial hidrólise da celulose (porções amorfas deste polímero). Em seguida, as amostras passam por tratamentos para a hidrólise da celulose, promovendo redução do seu tamanho e/ou aumento de cristalinidade devido a eliminação de suas regiões amorfas.

Vários tratamentos têm sido explorados na literatura para a hidrólise da celulose após os pré-tratamentos apresentados. Mandal & Chakrabarty (2011) utilizaram hidrólise ácida (ácido sulfúrico – 50% (m/V), 50 °C, 5 h) obtendo nano cristais de celulose de dimensões 170 x 35 nm. Li et al. (2012) utilizaram tratamento mecânico com homogeneizador de alta pressão (80 MPa -30 ciclos), obtendo nanocristais de celulose de 10–20 nm. De Campos et al. (2013) produziram nanocristais de celulose (diâmetro de $30.0 \pm 7.0 \mu\text{m}$ e comprimento de $255 \pm 83 \mu\text{m}$) por tratamento enzimático (hemicelulase/pectinase e endoglucanase - 50 °C por 72 h). Todos estes autores trabalharam com o bagaço de cana como biomassa lignocelulósica.

Figura 1.7. Sequência de tratamentos na estrutura complexa das fibras (celulose, hemicelulose e lignina), evidenciando a possível hidrólise dessas estruturas

Fonte: esquema desenhado pela autora em Power Point®

6. Referências

- ABDOLLAHI, M.; REZAEI, M.; FARZI, G. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. **Journal of Food Engineering**, v. 111, n. 2, p. 343–350, 2012.
- ABDORREZA, M. N.; CHENG, L. H.; KARIM, A. A. Effects of plasticizers on thermal properties and heat sealability of sago starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 1, p. 56–60, 2011.
- ACOSTA, S. et al. **Mechanical, barrier and microstructural properties of films based on cassava starch gelatin blends: effect of aging and lipid addition**. Inside Food Symposium. **Anais...**Leuven, Belgium: 2013
- AFOLABI, T. A. et al. Functional and tableting properties of acetylated and oxidised finger millet (*Eleusine coracana*) starch. **Starch-Stärke**, v. 64, n. 4, p. 326–337, 2012.
- AGAMA-ACEVEDO, E. et al. Starch isolation and partial characterization of commercial cooking and dessert banana cultivars growing in Mexico. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 3–4, p. 337–344, 2014.
- AGGARWAL, B. B. et al. Curcumin-free turmeric exhibits anti-inflammatory and anticancer activities: Identification of novel components of turmeric. **Molecular Nutrition & Food Research**, v. 57, n. 9, p. 1529–1542, set. 2013.
- AGUSTIN, M. B. et al. Bioplastic based on starch and cellulose nanocrystals from rice straw. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 33, n. 24, p. 2205–2213, 2014.
- ALBIERO, D. et al. Proposta de uma máquina para colheita mecanizada de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.) para a agricultura familiar. **Acta amazônica**, v. 37, n. 3, p. 337–346, 2007.
- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, v. 68, n. 2, p. 557–565, 2008.
- ALVES, M. M.; TOMÁS, R. Embalagens biodegradáveis. **Embalagens para a indústria alimentar**. Lisboa: Instituto Piaget, p. 371–388, 2003.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. Microcompósitos, nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do biri (*Canna indica* L.). **Tese de Doutorado -Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas**, 2012.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. et al. Achira as a source of biodegradable materials: Isolation and characterization of nanofibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 123, p. 406–415, 2015.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 449–458, abr. 2012a.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 449–458, abr. 2012b.
- ARAUJO-FARRO, P. C. et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, 2010.
- ARAUJO, G. K. P. et al. Physical, antimicrobial and antioxidant properties of starch-based film containing ethanolic propolis extract. **International Journal of Food Science & Technology**, v. 50, n. 9, p. 2080–2087, 2015.
- ARAUJO, M. C. P.; DA LUZ DIAS, F.; TAKAHASHI, C. S. Potentiation by turmeric and curcumin of γ -radiation-induced chromosome aberrations in Chinese hamster ovary cells. **Teratogenesis, carcinogenesis, and mutagenesis**, v. 19, n. 1, p. 9–18, 1999.
- ARVANITOYANNIS, I. S.; KASSAVETI, A. Starch–cellulose blends. **Biodegradable**

- polymer blends and composites from renewable resources**, p. 17–53, 2009.
- ATARÉS, L.; PÉREZ-MASIÁ, R.; CHIRALT, A. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p. 649–656, 2011.
- BABU, G. D. K. et al. Comparison of chemical composition and antifungal activity of *Curcuma longa* L. leaf oils produced by different water distillation techniques. **Flavour and Fragrance Journal**, v. 22, n. 3, p. 191–196, maio 2007.
- BARROS, I. D. C. Avaliação biofarmacotécnica de potencial excipiente farmacêutico: pó de mesocarpo de babaçu (*Orbignya phalerata* Mart.). **Dissertação de Mestrado em Ciências Farmacêuticas. Teresina - Universidade Federal do Piauí (UFPI)**, 2011.
- BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91–106, ago. 2014.
- BELHADI, B. et al. Three small-scale laboratory steeping and wet-milling procedures for isolation of starch from sorghum grains cultivated in Sahara of Algeria. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 3, p. 225–232, 2013.
- BERGO, P.; MORAES, I. C. F.; SOBRAL, P. J. A. Effects of plasticizer concentration and type on moisture content in gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 2, p. 412–415, ago. 2013.
- BHATTI, I. A. et al. Influence of gamma radiation on the colour strength and fastness properties of fabric using turmeric (*Curcuma longa* L.) as natural dye. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 79, n. 5, p. 622–625, maio 2010.
- BISMARCK, A.; MISHRA, S.; LAMPKE, T. Plant fibers as reinforcement for green composites. **Natural fibers, biopolymers, and biocomposites**. Mohanty, Manjusri, & Drzal (eds), CRC Press, 2005.
- BITENCOURT, C. M. Desenvolvimento e aplicação de filmes à base de gelatina aditivados com extrato etanólico de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.). **Dissertação de Mestrado em Ciências - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos (USP), Pirassununga**, p. 108, 2013.
- BLAZEK, G. R. Estudo Da Blenda Poli (3-Hidroxibutirato) / Poli (Etileno Glicol) Estudo Da Blenda Poli (3-Hidroxibutirato) / Poli (Etileno Glicol). p. 78, 2012.
- BODAGHI, H. et al. Evaluation of the photocatalytic antimicrobial effects of a TiO₂ nanocomposite food packaging film by in vitro and in vivo tests. **LWT-Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 702–706, 2013.
- BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. **International journal of pharmaceuticals**, v. 152, n. 1, p. 17–26, 1997.
- BRAGA, M. E. M. et al. Comparison of yield, composition, and antioxidant activity of turmeric (*Curcuma longa* L.) extracts obtained using various techniques. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 22, p. 6604–6611, 2003.
- BRAGA, M. E. M.; MORESCHI, S. R. M.; MEIRELES, M. A. A. Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingiber officinale* R. starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 340–346, 2006.
- BYUN, Y.; ZHANG, Y.; GENG, X. Plasticization and Polymer Morphology. **Innovations in Food Packaging**, v. 2, p. 87–108, 2014.
- CAMPOS, R. P.; KWIATKOWSKI, A.; CLEMENTE, E. Post-harvest conservation of organic strawberries coated with cassava starch and chitosan. **Revista Ceres**, v. 58, n. 5, p. 554–560, 2011.
- CANEVAROLO JR, S. V. Ciência dos Polímeros, 2^a. Ed., Artliber, São Carlos, 2006.
- CARNEIRO, A. P. M. et al. Farelo de babaçu em rações para frangos de corte na fase final: desempenho e avaliação econômica. **Ciência Animal Brasileira**, v. 10, n. 1, p. 40–47,

- 2009.
- CARR, L. G. et al. Influência da adição de caulim e CaCO_3 nas propriedades mecânicas das espumas de amido. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos materiais, CBECiMat, Foz do Iguaçu**, p. 8778–8786, 2006.
- CARRAZZA, L. R.; ÁVILA, J. C. C.; SILVA, M. L. DA. Manual tecnológico de aproveitamento integral do fruto e da folha do babaçu. 2012.
- CARVALHO, J. D. V. Cultivo de babaçu e extração do óleo. **Dossiê Técnico. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico da Universidade de Brasília–CDT/UnB**, 2007.
- CECILIO FILHO, A. B. et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 171–177, 2000a.
- CECILIO FILHO, A. B. et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 171–177, mar. 2000b.
- CHANG, V. S.; HOLTZAPPLE, M. T. Fundamental factors affecting biomass enzymatic reactivity. **Twenty-first symposium on biotechnology for fuels and chemicals, Springer**, p. 5–37, 2000.
- CHAUVE, G. et al. Cellulose poly (ethylene-co-vinyl acetate) nanocomposites studied by molecular modeling and mechanical spectroscopy. **Biomacromolecules**, v. 6, n. 4, p. 2025–2031, 2005.
- CIOLACU, L.; NICOLAU, A. I.; HOORFAR, J. Edible coatings for fresh and minimally processed fruits and vegetables. **Global safety of fresh produce. Woodhead publisher, Cambridge**, p. 233–234, 2014.
- COLLINO, L. Curcumina : de Especiaria à Nutracêutico. **Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Graduação em Farmácia-Bioquímica da Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Araraquara, da Universidade Estadual Paulista para obtenção do grau de Farmacêutica Bioquímica.**, p. 88, 2014.
- COMA, V. Polysaccharide-based biomaterials with antimicrobial and antioxidant properties. **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 287–297, 2013.
- CORCOLON, E. A.; LAURENA, A. C.; DIONISIO-SESE, M. L. Genotypic Characterization of Turmeric (*Curcuma longa* L.) Accessions from Mindanao, Philippines Using RAPD Markers. **Procedia Chemistry**, v. 14, p. 157–163, 2015.
- CÓRDOBA, A. et al. The plasticizing effect of alginate on the thermoplastic starch/glycerin blends. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, n. 3, p. 409–416, 2008.
- CORREIA, P. R.; BEIRÃO-DA-COSTA, M. L. Starch isolation from chestnut and acorn flours through alkaline and enzymatic methods. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 309–316, 2012.
- COZMUTA, A. M. et al. Preparation and characterization of improved gelatin films incorporating hemp and sage oils. **Food Hydrocolloids**, v. 49, p. 144–155, 2015.
- CRUZ, G. C. N. DA. Caracterização parcial de uma Ca^{2+} -ATPase de larva de *Pachymerus nucleorum* (Coleoptera: Chrysomelidae: Bruchinae). **Dissertação de Mestrado em Ciências Biológicas, Universidade Federal de Uberlândia**, p. 55, 2006.
- DAUDT, R. M. et al. Comparative study on properties of edible films based on pin a (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.
- DE CAMPOS, A. et al. Obtaining nanofibers from curauá and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1491–1500, 2013.
- DE PAULA, R. L. Filmes e coberturas a base do resíduo da extração de corante de cúrcuma. **Dissertação de Mestrado em Ciências, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo (USP)**, p. 141, 2016.
- DE SOUZA, A. C.; DITCHFIELD, C.; TADINI, C. C. Biodegradable films based on

- biopolymers for food industries. **Innovation in food engineering: New techniques and products**, CRC Press, p. 511–537, 2009.
- DESER. A cadeia produtiva do babaçu: estudo exploratório. **Departamento de estudos sócio-econômicos – DESER, secretaria de agricultura familiar/ MDA(convênio MDA 112/2006)**, 2007.
- DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010.
- DOI & FUKUDA. **Biodegradable plastics and polymers**. Amsterdam: Elsevier Ltd, 1994.
- DUKE, J. Turmeric—The Genus *Curcuma*. Medicinal and Aromatic Plants. **Economic Botany**, v. 61, n. 4, p. 397–398, dez. 2007.
- DUTTA, P. K. et al. Perspectives for chitosan based antimicrobial films in food applications. **Food Chemistry**, v. 114, n. 4, p. 1173–1182, jun. 2009.
- EHIVET, F. E. et al. Characterization and Antimicrobial Activity of Sweetpotato Starch-Based Edible Film Containing *Origanum (Thymus capitatus)* Oil. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 1, p. C178–C184, 2011.
- ELIASSON, A.-C. Starch: Physicochemical and Functional Aspects. **Carbohydrates in Food, Chapter 10, CRC Press Taylor & Francis Group**, p. 479–578, 2016.
- EMBRAPA. Departamento de Difusão de Tecnologia. Babaçu, Programa Nacional de Pesquisa. **EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA, Brasília**, v. 1, p. 89, 1984.
- EMIROĞLU, Z. K. et al. Antimicrobial activity of soy edible films incorporated with thyme and oregano essential oils on fresh ground beef patties. **Meat science**, v. 86, n. 2, p. 283–288, 2010.
- EUTERPIO, M. A. et al. Extending the applicability of pressurized hot water extraction to compounds exhibiting limited water solubility by pH control: curcumin from the turmeric rhizome. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, n. 9, p. 2977–2985, 21 nov. 2011.
- FAKHOURY, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin—Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149–154, 2012.
- FALCONE, D. M. B.; AGNELLI, J. A. M.; DE FARIA, L. I. L. Panorama setorial e perspectivas na área de polímeros biodegradáveis. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 5, 2007.
- FERREIRA ET AL., E. C. F. Análise da cicatrização da bexiga com o uso do extrato aquoso da *Orbignya phalerata* (babaçu). Estudo controlado em ratos. **Acta Cirúrgica Brasileira**, v. 21, n. Suplemento 3, 2006.
- FLORES, S. et al. Mass transport properties of tapioca-based active edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 81, n. 3, p. 580–586, 2007.
- FREUND, P. R.; WASHAM, C. J.; MAGGION, M. Natural color for use in foods. **Cereal Foods World**, v. 33, n. 7, p. 553, 1988.
- GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 532–538, 2009.
- GHASEMLOU, M. et al. Physical, mechanical and barrier properties of corn starch films incorporated with plant essential oils. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 1, p. 1117–1126, 2013.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Effect of functional edible films and high pressure processing on microbial and oxidative spoilage in cold-smoked sardine (*Sardina pilchardus*). **Food Chemistry**, v. 105, n. 2, p. 511–520, 2007.
- GÓMEZ-ESTACA, J. et al. Biodegradable gelatin–chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation. **Food Microbiology**, v. 27, n. 7, p.

- 889–896, 2010.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 58, n. 1, p. 206–211, 1993.
- GOVINDARAJAN, V. S.; STAHL, W. H. Turmeric—chemistry, technology, and quality. **Critical Reviews in Food Science & Nutrition**, v. 12, n. 3, p. 199–301, 1980.
- GRINBERG, V. Y.; TOLSTOGUZOV, V. B. Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions. **Food Hydrocolloids**, v. 11, n. 2, p. 145–158, 1997.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. **Embalaje de los alimentos de gran consumo**. Editores: G. Bureau, JL Multon. Ed. Acirbia Zaragoza, 1995.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and applications of edible protective films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, n. 6, p. 339–346, 1995.
- GUIMARÃES, M. R. et al. Potent anti-inflammatory effects of systemically administered curcumin modulate periodontal disease in vivo. **Journal of periodontal research**, v. 46, n. 2, p. 269–279, 2011.
- GUPTA, A. K.; MISHRA, R.; LAL, R. K. Genetic resources, diversity, characterization and utilization of agronomical traits in turmeric (*Curcuma longa* L.). **Industrial Crops and Products**, v. 77, p. 708–712, dez. 2015.
- HAMAGUCHI, T.; ONO, K.; YAMADA, M. REVIEW: Curcumin and Alzheimer’s disease. **CNS neuroscience & therapeutics**, v. 16, n. 5, p. 285–297, 2010.
- HENDRIKS, A.; ZEEMAN, G. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 10–18, 2009.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267, 2001.
- HOSSEINI, S. F. et al. Development of bioactive fish gelatin/chitosan nanoparticles composite films with antimicrobial properties. **Food chemistry**, v. 194, p. 1266–1274, 2016.
- IBGE. **Sistema IBGE de Recuperação Automática - SIDRA**. Disponível em: <<http://www.sidra.ibge.gov.br/bda/tabela/listabl.asp?z=t&o=1&i=P&e=l&c=524>>. Acesso em: 27 set. 2016.
- IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Anuário Estatístico do Brasil**, v. 75, p. 1–46, 2015.
- IEPAGRO. Programa de ações a jusante do médio e baixo rio madeira: unidade de processamento do coco de babaçu. **Instituto de estudos e pesquisa do agronegócio rondoniense**, p. 1–24, 2010.
- IWAKI, A. et al. Biomass conversion inhibitors furfural and 5-hydroxymethylfurfural induce formation of messenger RNP granules and attenuate translation activity in *Saccharomyces cerevisiae*. **Applied and environmental microbiology**, v. 79, n. 5, p. 1661–1667, 2013.
- JARAMILLO, C. M. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 150–159, 2016.
- JENKINS, D.; RICHARD, M. G.; DAIGGER, G. T. Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming. 2. In: **Manual on the causes and control of activated sludge bulking and foaming**. 2. ed. [s.l.] Lewis, 1993.
- JOSHI, P.; JAIN, S.; SHARMA, V. Turmeric (*Curcuma longa*) a natural source of edible yellow colour. **International journal of food science & technology**, v. 44, n. 12, p. 2402–2406, 2009.

- JULIE, S.; JURENKA, M. T. Anti-inflammatory properties of curcumin, a major constituent. **Alternative medicine review**, v. 14, n. 2, 2009.
- JÚNIOR, A. V. et al. Biodegradable duo-functional active film: antioxidant and antimicrobial actions for the conservation of beef. **Food and bioprocess technology**, v. 8, n. 1, p. 75–87, 2015.
- JYOTHI, A. N.; MOORTHY, S. N.; VIMALA, B. Physicochemical and functional properties of starch from two species of *Curcuma*. **International Journal of Food Properties**, v. 6, n. 1, p. 135–145, 2003.
- KAFLE, K. et al. Effects of delignification on crystalline cellulose in lignocellulose biomass characterized by vibrational sum frequency generation spectroscopy and X-ray diffraction. **BioEnergy Research**, v. 8, n. 4, p. 1750–1758, 2015.
- KECHICHIAN, V. et al. Natural antimicrobial ingredients incorporated in biodegradable films based on cassava starch. **LWT-Food Science and Technology**, v. 43, n. 7, p. 1088–1094, 2010.
- KRAMER, M. E. Structure and function of starch-based edible films and coatings. In: **Edible films and coatings for food applications**. [s.l.] Springer, 2009. p. 113–134.
- KRISHNASWAMY, K. Traditional Indian spices and their health significance. **Asia Pac J Clin Nutr**, v. 17, n. Suppl 1, p. 265–268, 2008.
- KUMAR, R.; WYMAN, C. E. Effect of enzyme supplementation at moderate cellulase loadings on initial glucose and xylose release from corn stover solids pretreated by leading technologies. **Biotechnology and bioengineering**, v. 102, n. 2, p. 457–467, 2009.
- LAHL, W. J.; BRAUN, S. D. Enzymatic production of protein hydrolysates for food use. **Food technology**, v. 48, n. 10, p. 68–71, 1994.
- LEONEL, M.; SARMENTO, S. B. ; CEREDA, M. P. New starches for the food industry: *Curcuma longa* and *Curcuma zedoaria*. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, n. 3, p. 385–388, nov. 2003.
- LI, M. et al. Structural characterization of alkaline hydrogen peroxide pretreated grasses exhibiting diverse lignin phenotypes. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1, 2012.
- MA, X. F.; YU, J. G.; WAN, J. J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 267–273, maio 2006.
- MAATOUG, S.; LADHARI, N.; SAKLI, F. Viscoelastic behavior of starch sized warps. **Journal of Applied Sciences**, v. 7, n. 16, p. 2376–2379, 2007.
- MAHESHWARI, R. K. et al. Multiple biological activities of curcumin: A short review. **Life Sciences**, v. 78, n. 18, p. 2081–2087, mar. 2006.
- MAIA, N. B. **A cúrcuma como corante. Seminário de corantes naturais 2, Campinas, ITAL**. [s.l.: s.n.].
- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.
- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Studies on the mechanical, thermal, morphological and barrier properties of nanocomposites based on poly(vinyl alcohol) and nanocellulose from sugarcane bagasse. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, n. 2, p. 462–473, 2014.
- MANIGLIA, B. C. Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de Cúrcuma. **Dissertação de Mestrado em Ciências, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo (USP)**, p. 172, 2012.
- MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, maio 2014.

- MANIGLIA, B. C. et al. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1187e1195, 2015.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ªEd, , 2004.
- MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Mechanisms of Plasticizers action. **Handbook of Plasticizers, Chapter 5, Elsevier**, p. 119–133, 2012.
- MAURYA, D. P.; SINGLA, A.; NEGI, S. An overview of key pretreatment processes for biological conversion of lignocellulosic biomass to bioethanol. **3 Biotech**, v. 5, n. 5, p. 597–609, 2015.
- MAY, L. A. et al. Detection and quantitation of curcumin in mouse lung cell cultures by matrix-assisted laser desorption ionization time of flight mass spectrometry. **Analytical Biochemistry**, v. 337, n. 1, p. 62–69, fev. 2005.
- MAY, P. H. Palmeiras em chamas: transformação agrária e justiça social na zona do babaçu. **EMAPA/FINEP/FUNDAÇÃO FORD, São Luís**, 1990.
- MIRANDA, C. S. et al. Starch-based films plasticized with glycerol and lignin from piassava fiber reinforced with nanocrystals from eucalyptus. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 1, p. 134–140, 2015.
- MIRANDA, I. P. DE A. Frutos de palmeiras da Amazônia. **Manaus, Ministério de Ciência e Tecnologia, Instituto Nacional de pesquisa da Amazônia**, v. 1, 2001.
- MONTAÑO-LEYVA, B. et al. Biocomposites from wheat proteins and fibers: Structure/mechanical properties relationships. **Industrial Crops and Products**, v. 43, p. 545–555, maio 2013.
- MORENO, O. et al. Physical and bioactive properties of corn starch - Buttermilk edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 141, p. 27–36, 2014.
- MORRO, A. et al. New blends of ethylene-butyl acrylate copolymers with thermoplastic starch. Characterization and bacterial biodegradation. **Carbohydrate Polymers**, v. 149, p. 68–76, set. 2016.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, jul. 2009.
- MUÑOZ-BONILLA, A.; FERNÁNDEZ-GARCÍA, M. Polymeric materials with antimicrobial activity. **Progress in Polymer Science**, v. 37, n. 2, p. 281–339, 2012.
- NAGPAL, M.; SOOD, S. Role of curcumin in systemic and oral health: An overview. **Journal of Natural Science, Biology and Medicine**, v. 4, n. 1, p. 3, 2013.
- NAIR, K. P. P. The agronomy and economy of turmeric and ginger: the invaluable medicinal spice crops. **The Invaluable Medicinal Spice Crops, Elsevier**, v. 1, 2013.
- NAM, S. M. et al. Effects of curcumin (*Curcuma longa*) on learning and spatial memory as well as cell proliferation and neuroblast differentiation in adult and aged mice by upregulating brain-derived neurotrophic factor and CREB signaling. **Journal of medicinal food**, v. 17, n. 6, p. 641–649, 2014.
- NASCIMENTO, W. A. et al. Blendas de PP/PA6: efeito da concentração de PA6 e compatibilizantes reativos nas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, 2013.
- NORAJIT, K.; KIM, K. M.; RYU, G. H. Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract. **Journal of Food Engineering**, v. 98, n. 3, p. 377–384, 2010.
- OH, Y. H. et al. Recent advances in development of biomass pretreatment technologies used in biorefinery for the production of bio-based fuels, chemicals and polymers. **Korean J Chem Eng**, v. 32, n. 10, p. 1945–1959, 2015.
- OJEDA, T. Polymers and the Environment. **Polymer Science**, 23 jan. 2013.

- OSORIO-TOBÓN, J. F. et al. Food and Bioproducts Processing Process integration for turmeric products extraction using supercritical fluids and pressurized liquids: Economic evaluation. **Food and Bioproducts Processing**, v. 98, p. 227–235, 2016.
- PAES-DE-SOUZA, M.; BORRERO, M. A. V. Potencial para o Desenvolvimento da Cadeia Produtiva do Babaçu no Médio e Baixo Rio Madeira–Porto Velho/Ro. **Revista de Administração e Negócios da Amazônia**, v. 3, n. 2, p. 75–87, 2011.
- PALACIOS-FONSECA, A. J. et al. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch. **CyTA-Journal of Food**, v. 11, n. sup1, p. 67–74, 2013.
- PARIZE, A. L. Desenvolvimento de sistemas microparticulados e de filmes a base de quitosana e corante natural cúrcuma. **Tese de Doutorado em Química - Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), Santa Catarina**, p. 187, 2009.
- PELISSARI, F. M. et al. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681–690, mar. 2013.
- PEREIRA, A. S.; STRINGHETA, P. C. Considerações sobre a cultura e processamento do açafrão. **Horticultura Brasileira**, v. 16, n. 2, p. 102–105, 1998.
- REMEDIO, L. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes ativos de quitosana como veículo dos agentes antimicrobianos sorbato de potássio e nisina** Universidade de São Paulo, , 2015.
- ROSSI, L. et al. Benefits from dietary polyphenols for brain aging and Alzheimer’s disease. **Neurochemical research**, v. 33, n. 12, p. 2390–2400, 2008.
- RUIZ-NAVAJAS, Y. et al. In vitro antibacterial and antioxidant properties of chitosan edible films incorporated with *Thymus moroderi* or *Thymus piperella* essential oils. **Food Control**, v. 30, n. 2, p. 386–392, 2013.
- SALAS-VALERO, L. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Biofilms based on canihua flour (*Chenopodium Pallidicaule*): Design and characterization. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 14–21, 2015.
- SAMIR, M. A. S. A. et al. Cellulose nanocrystals reinforced poly (oxyethylene). **Polymer**, v. 45, n. 12, p. 4149–4157, 2004.
- SANCHEZ, O. J.; CARDONA, C. A. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. **Bioresource technology**, v. 99, n. 13, p. 5270–5295, 2008.
- SANTOS, A. B.; OLIVEIRA, S. P. Utilização de açafrão (*Curcuma longa* L.) como corante natural para alimentos. **Boletim da SBCTA, Campinas**, v. 2, n. 25, p. 90, 1991.
- SANTOS, C. G. et al. Uso de blendas poliméricas em nano e microencapsulação. **Disciplinarum Scientia| Naturais e Tecnológicas**, v. 16, n. 2, p. 311–323, 2015.
- SANTOS, L. S. et al. Efeito dos métodos de extração na composição, rendimento e propriedades da pasta do amido obtido da semente de jaca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v. 15, n. 3, p. 255–261, 2013.
- SANYANG, M. L. et al. Effect of Plasticizer Type and Concentration on Dynamic Mechanical Properties of Sugar Palm Starch Based Films. **Polymers**, v. 7, n. 6, p. 1106–1124, 2015.
- SASIKUMAR, B. Genetic resources of Curcuma: diversity, characterization and utilization. **Plant Genetic Resources: characterization and utilization**, v. 3, n. 2, p. 230–251, 2005.
- SEBRAE. **Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas**. Disponível em: <<http://www.go.agenciasebrae.com.br/sites/asn/uf/GO/feiramar-mostra-potencial-do-acafrao,67630101df816410VgnVCM1000003b74010aRCRD>>. Acesso em: 19 jan. 2017.
- SHOJAEI-ALIABADI, S. et al. Characterization of antioxidant-antimicrobial κ -carrageenan

- films containing *Satureja hortensis* essential oil. **International journal of biological macromolecules**, v. 52, p. 116–24, jan. 2013.
- SIGRIST, M. S. et al. Development and characterization of microsatellite markers for turmeric (*Curcuma longa*). **Plant Breeding**, nov. 2009.
- SIGRIST, M. S. et al. Genetic diversity of turmeric germplasm (*Curcuma longa*; Zingiberaceae) identified by microsatellite markers. **Genetics and Molecular Research**, v. 10, n. 1, p. 419–428, 2011.
- SILVA FILHO, C. R. M. et al. Avaliação da bioatividade dos extratos de cúrcuma (*Curcuma longa* L., Zingiberaceae) em *Artemia salina* e *Biomphalaria glabrata*. **Rev. bras. farmacogn**, v. 19, n. 4, p. 919–923, 2009.
- SIONKOWSKA, A. Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review. **Progress in Polymer Science**, v. 36, n. 9, p. 1254–1276, 2011.
- SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 53–61, 2014.
- SOUSA, A. I. P. Efeitos do mesocarpo de babaçu (*Orbignya phalerata*, Mart.) sobre a química sanguínea em animais com tumor de Ehrlich. **Dissertação de Mestrado em Saúde e Ambiente, Universidade Federal do Maranhão (UFMA), São Luís**, p. 38, 2008.
- STOYELL, K. A.; MAPPUS, J. L.; GANDHI, M. A. Clinical efficacy of turmeric use in gingivitis: A comprehensive review. **Complementary Therapies in Clinical Practice**, v. 25, p. 13–17, 2016.
- SUN, Q. et al. Effects of different isolation methods on the physicochemical properties of pea starch and textural properties of vermicelli. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 327–334, 2015.
- SUN, Q.; SUN, C.; XIONG, L. Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. **Carbohydrate polymers**, v. 98, n. 1, p. 630–637, 2013.
- SUN, Y.; CHENG, J. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production : a review q. **Bioresource technology**, v. 83, n. 1, p. 1–11, 2002.
- SUPPAKUL, P. et al. Active packaging technologies with an emphasis on antimicrobial packaging and its applications. **Journal of food science**, v. 68, n. 2, p. 408–420, 2003.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. et al. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. E293–E300, 2007.
- TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1–2, p. 215–223, 2005.
- TEIXEIRA, E. DE M. et al. Cassava bagasse cellulose nanofibrils reinforced thermoplastic cassava starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, n. 3, p. 422–431, 2009.
- TEIXEIRA, E. DE M. et al. Properties of thermoplastic starch from cassava bagasse and cassava starch and their blends with poly (lactic acid). **Industrial Crops and Products**, v. 37, n. 1, p. 61–68, 2012.
- TEIXEIRA, M. A. Caracterização energética do babaçu e análise do potencial de cogeração. **Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas**, p. 192, 2003.
- TEIXEIRA, M. A. Babassu—a new approach for an ancient Brazilian biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, n. 9, p. 857–864, 2008.
- TEODORO, A. P. et al. Cassava starch films containing acetylated starch nanoparticles as reinforcement: Physical and mechanical characterization. **Carbohydrate polymers**, v. 126, p. 9–16, 2015.

- TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, v. 14, n. 3, p. 71–78, 2003.
- UPTON, R. et al. American Herbal Pharmacopoeia: Botanical Pharmacognosy-Microscopic Characterization of Botanical Medicines. **CRC Press Inc., Boca Raton, FL.**, p. 240–242, 2016.
- VEIGA-SANTOS, P. et al. Sucrose and inverted sugar as plasticizer. Effect on cassava starch–gelatin film mechanical properties, hydrophilicity and water activity. **Food Chemistry**, v. 103, n. 2, p. 255–262, 2007.
- VELAYUDHAN, K. C. et al. Genetic resources of turmeric and its relatives in India. **Biodiversity, conservation & utilization of spices, medicinal & aromatic plants: proceedings of the Golden Jubilee National Symposium on Spices, Medicinal, and Aromatic Plants--Biodiversity, Conservation, and Utilization, Calicut**, p. 101, 1999.
- VERMEIREN, L.; DEVLIEGHERE, F.; DEBEVERE, J. Effectiveness of some recent antimicrobial packaging concepts. **Food Additives & Contaminants**, v. 19, n. S1, p. 163–171, 2002.
- VICENTINO, S. L. et al. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, n. 8, p. 1309–1314, 2011.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, mar. 2011.
- VU, H. P. N.; LUMDUBWONG, N. Starch behaviors and mechanical properties of starch blend films with different plasticizers. **Carbohydrate polymers**, v. 154, p. 112–120, 2016.
- WICAKSONO, R. et al. Cellulose Nanofibers from Cassava Bagasse: Characterization and Application on Tapioca-Film. **Chemistry and Materials Research**, v. 313, n. 13, p. 2225–956, 2013.
- WU, J. et al. Preparation, properties and antioxidant activity of an active film from silver carp (*Hypophthalmichthys molitrix*) skin gelatin incorporated with green tea extract. **Food Hydrocolloids**, v. 32, n. 1, p. 42–51, 2013.
- WURZBURG, O. B. Cross-linked starches. **CRC Press Inc., Boca Raton, FL.**, 1986.
- XIAOFEI, M.; JIUGAO, Y.; JIN, F. Urea and formamide as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Polymer International**, v. 53, n. 11, p. 1780–1785, 2004.
- XIE, M. et al. Nano-curcumin prepared via supercritical: Improved anti-bacterial, anti-oxidant and anti-cancer efficacy. **International journal of pharmaceutics**, v. 496, n. 2, p. 732–740, 2015.
- YALLAPU, M. M.; JAGGI, M.; CHAUHAN, S. C. Curcumin nanoformulations: a future nanomedicine for cancer. **Drug Discovery Today**, v. 17, n. 1–2, p. 71–80, jan. 2012.
- YULIANA, M. et al. Defatted cashew nut shell starch as renewable polymeric material: Isolation and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2576–2581, 2012.
- ZAVAREZE, E. DA R. et al. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–350, 2012.
- ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. E253–E261, 2006.
- ZHONG, Y.; LI, Y. Effects of glycerol and storage relative humidity on the properties of kudzu starch-based edible films. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 5–6, p. 524–532, 2014.
- ZHU, L. et al. Structural features affecting biomass enzymatic digestibility. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 9, p. 3817–3828, 2008.

**Capítulo 2. ISOLAMENTO, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO EM
BLENDAS DOS AMIDOS OBTIDOS A PARTIR DO RESÍDUO DE
CÚRCUMA**

1. Apresentação

Este capítulo abrange o estudo de três diferentes métodos de isolamento de amido de cúrcuma (moagem em meio ácido - AS, em água - WS, e em meio alcalino -KS) a partir do resíduo da extração de pigmento de cúrcuma. Estes materiais obtidos foram caracterizados em composição química, distribuição de partícula, microscopia eletrônica de varredura, cor, teor de compostos fenólicos e de curcuminóides, atividade antioxidante, espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, poder de inchamento e solubilidade e por fim, calorimetria diferencial de varredura e termogravimetria.

Os amidos produzidos tiveram sua capacidade filmogênica avaliada com base nas suas propriedades funcionais (umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato), mecânicas (tensão, elongação e módulo de Young) e ativas (fenólicos, curcuminóides e atividade antioxidante) dos filmes produzidos. Com o intuito de melhorar as propriedades dos filmes de amido de cúrcuma e reduzir o tempo de preparo da solução filmogênica foram elaboradas blendas destes amidos com fécula de mandioca em diferentes proporções. As blendas foram caracterizadas em função as suas propriedades funcionais, mecânicas, ativas e microscópicas.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

O resíduo da extração do pigmento de cúrcuma foi fornecido pela empresa Firace (Paraná, Brasil). Os reagentes: hidróxido de sódio e ácido ascórbico P.A foram adquiridos pela Dinâmica – Química Contemporânea (São Paulo, Brasil). O radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) e o ABTS (2,2'-azinobis (3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico)) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Os padrões curcumina, demetoxicurcumina, e bisdemetoxicurcumina foram obtidos pela Fluka Analytical (98%) (Suíça). O plastificante glicerol foi adquirido pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). A fécula de mandioca foi fornecida pela empresa Tereos Syral (São Paulo, Brasil) e apresenta, de acordo com o fornecedor, teor de amido de 88% (sendo 17% de amilose e 83% de amilopectina).

2.2 Isolamento dos amidos a partir do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma

O isolamento de amido a partir do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma foi realizado utilizando três métodos: em pH ácido (AS), em água (WS) e em pH alcalino (KS) (Figura 2.1). Assim, o resíduo de cúrcuma foi macerado em água deionizada (método neutro – pH 7), ou em solução de 0,25% de hidróxido de sódio (método alcalino – pH 10), ou em solução de 1% de ácido ascórbico (método ácido – pH 3), seguindo a proporção 1:2 (resíduo de cúrcuma: solução) por 18 horas a 10 °C.

Em seguida, a mistura passou por redução mecânica em liquidificador de alimentos (Philips Walita, Brasil) por 2 minutos e posteriormente passou por peneiras (80, 200 e 270 mesh) (Bertel, Brasil). O material retido foi reprocessado no liquidificador (4 vezes) e o material passante foi centrifugado em centrífuga Quimis (Q222RM, Brasil) à 1500 rpm por 10 min, 10 °C. Para a extração do amido em pH ácido ou alcalino, o material passante foi lavado e centrifugado, nas mesmas condições, até pH 7.

Tanto o material retido (farelo) quanto o material passante (amido) foram secos em estufa com circulação forçada (40 °C) (Quimis, Q314M292, Brasil) por 6 h e em seguida, foram triturados, peneirados (80 mesh) e armazenados em frascos âmbar, sob-refrigeração (10 °C).

Figura 2.1. Processo utilizado para extração do amido do resíduo de cúrcuma com moagem em meio ácido (AS), em água (WS) e em meio alcalino (KS)

2.3 Composição química

A composição química do resíduo de cúrcuma, dos farelos e dos amidos isolados por diferentes métodos empregados foi determinada em triplicata. As metodologias são descritas a seguir:

2.3.1 Umidade

A umidade foi determinada pelo método gravimétrico nº 920.151 da AOAC (1997). Amostras foram secas em estufa a 105 °C durante 24 h ou até massa constante. O teor de umidade foi calculado utilizando a Equação 2.1:

$$Umidade (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.1)$$

Sendo:

m_i : massa inicial do material antes da secagem (g); m_f : massa final do material após a secagem (g).

2.3.2 Cinzas

O teor de cinzas foi determinado segundo o método gravimétrico nº 923.03 da AOAC (1997). Amostras de 0,5 g foram colocadas na mufla (Q318M, Quimis, Brasil) a 600 °C por 4 h. O teor de cinzas foi calculado utilizando a Equação 2.2:

$$Cinzas (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.2)$$

Sendo:

m_i : massa inicial do material antes da incineração (g); m_f : massa final do material após a incineração (g).

2.3.3 Proteínas

A determinação de proteínas foi obtida pelo método Kjeldahl segundo a técnica nº 926.86 da AOAC (2005). Esta técnica consiste de três principais etapas:

1) Digestão: 0,3 g de amostra foi adicionado de 2 g de mistura catalítica $\text{CuSO}_4:\text{Na}_2\text{SO}_4$ (20:1) e 5 mL de H_2SO_4 concentrado a 400 °C em um digestor (Quimis, modelo Q327M, Brasil) para a geração de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. A reação envolvida nesta etapa se encontra resumidamente descrita na Equação 2.3:

2) Neutralização e destilação: esta etapa foi realizada no equipamento semi-automático Kjeldahl (Quimis, Q328S21, Brasil). 25 mL de NaOH (50%) foram adicionados ao material digerido para a promover a neutralização. Em seguida, foi promovida a destilação (75 °C) para recolher o gás de amônia que foi borbulhado em solução de 4% (m/v) de H_3BO_3

com indicador vermelho de metila-verde de bromocresol (1:1). Foi obtida uma solução de $NH_4H_2BO_3$.

A Equação 2.4 apresenta a reação envolvida da etapa de neutralização e a Equação 2.5 apresenta a incorporação da amônia destilada na solução de ácido bórico.

3) Titulação: neste processo foi realizado a titulação da solução de $NH_4H_2BO_3$ com HCl (0,1 M) para quantificação da amônia presente. A reação envolvida na titulação está apresentada na Equação 2.6.

Por fim, o teor de proteínas foi calculado segundo as Equações 2.7 e 2.8, sendo que na última equação foi usado o fator de conversão de 6,25. Na maioria dos alimentos o nitrogênio corresponde aproximadamente a 16% do peso da proteína, o que implica indiretamente que em 100 g de proteína tem-se 16 g de nitrogênio, e $100/16 = 6,25$, que corresponde ao fator de conversão de nitrogênio:proteína (N:P). Dessa maneira, quando a concentração de nitrogênio total é convertida em proteína utilizando-se o fator de conversão 6,25, considera-se que todo nitrogênio recuperado é proveniente, principalmente, da proteína e que a contribuição de substâncias nitrogenadas não proteicas, como nitrogênio inorgânico (nitrato, nitrito) e outras fontes de nitrogênio orgânico (nucleotídeos, ácidos nucleicos, aminoácidos livres, pequenos peptídeos, quitina, clorofila) são desprezíveis (GUIMARÃES; LANFER-MARQUEZ, 2005).

$$N_T(\%) = \frac{(V_a - V_b) \times N_1 \times 0,014 \times 100}{M} \quad (2.7)$$

$$P.B.(\%) = N_T \times 6,25 \quad (2.8)$$

Sendo:

N_T : teor de nitrogênio total; P.B: teor de proteína bruta; V_a : volume de HCl usado na titulação da amostra (mL); V_b : volume de HCl usado na titulação do branco (mL); N_1 : normalidade de HCl usado na titulação; M: massa de amostra seca (g).

2.3.4 Lipídeos

O conteúdo de lipídeos foi determinado de acordo com a metodologia de Bligh & Dyer (1959) que consiste na extração dos lipídeos com o uso de solventes como clorofórmio,

metanol e água. Este processo envolve a formação de duas fases: aquosa e orgânica onde ficam presentes os lipídeos. O teor de lipídeos foi calculado segundo a Equação 2.9.

$$\text{Lipídeos (\%)} = \frac{P \times 4 \times 100}{m} \quad (2.9)$$

Sendo: P: massa de lipídeos (g); m: massa da amostra inicial (g).

2.3.5 Hemicelulose

O conteúdo de hemicelulose foi determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance/Pressure Liquid Chromatography - HPLC), de acordo com a metodologia descrita por Gouveia et al. (2009). A metodologia consiste na completa hidrólise das amostras e na posterior análise dos carboidratos e ácidos orgânicos produzidos. No cromatógrafo líquido (Modelo: CTO-10ASVP, Shimadzu, Japão) foi utilizado coluna Aminex HPX 87H (4,6 mm x 250 mm) e empregado um detector de índice de refração Shimadzu com fase móvel: H₂SO₄ 0,005 mol L⁻¹, fluxo de 0,6 mL min⁻¹, à temperatura ambiente. E para a análise de furfural foi utilizada a mesma coluna e fase móvel, empregando um detector de arranjo de diodo Shimadzu a 280 nm.

O teor de hemicelulose foi determinado utilizando fatores de conversão, conforme Equação 2.10.

$$\text{Hemicelulose (\%)} = \frac{0,88 M_{XIL} + 0,88 M_{ARA} + 1,37 M_F + 0,72 M_{AA}}{M_A} * 100 \quad (2.10)$$

Sendo:

M_{XIL}: massa de xilose (g), M_{ARA}: massa de arabinose (g), M_F: massa de furfural (g), M_{AA}: massa de ácido acético (g) e M_A: Massa da amostra seca (g).

2.3.6 Celulose

A quantidade de celulose foi determinada conforme metodologia adaptada por Sun et al. (2004). A metodologia consistiu em adicionar em 5,0 g de amostra, 100 mL de ácido acético (80%) e 10 mL de ácido nítrico (70%). Aquecer a solução em banho de glicerina a 110 °C por 20 min. Em seguida, colocar o érlenmeyer em um banho de gelo e adicionar 60 ml de água deionizada. Filtrar e lavar com água deionizada em abundância. Por último, lavar com etanol em excesso. Colocar em placas de Petri previamente pesadas e em seguida colocar em estufa para a secagem (24 h a 70 °C). O teor de celulose foi determinado conforme a Equação 2.11.

$$\text{Celulose (\%)} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (2.11)$$

Sendo:

m_1 : massa de celulose seca (g); m_2 : massa inicial da amostra (g).

2.3.7 Lignina

O teor de lignina Klason foi determinado usando a metodologia TAPPI T222 om-22 (TAPPI, 2002). Com 0,30 g de amostra seca adicionou-se 3,0 mL de H_2SO_4 72% e manteve-se sob agitação (30 °C). Em seguida, adicionou-se 84,0 mL de água e colocou-se em estufa a 120 °C por 1 h. Posteriormente, foi feito o resfriamento sob água corrente e filtrou-se em cadinho de vidro sinterizado. O filtrado foi coletado para a determinação do teor de lignina solúvel no ácido e a fração insolúvel foi lavada exaustivamente com água a 60 °C. Após a secagem em estufa a 105 °C (~24 h ou até peso constante) calculou-se a porcentagem de lignina insolúvel em ácido (Lignina Klason). A alíquota de 2,00 mL do filtrado foi diluída a 25,00 mL em balão volumétrico e a absorvância na região do ultravioleta foi registrada em 215 e 280 nm utilizando uma solução de H_2SO_4 0,024 mol.L⁻¹ como referência. A lignina insolúvel foi calculada conforme Equação 2.12 e de lignina solúvel no ácido foi calculada conforme Equação 2.13.

$$\text{Lignina Insolúvel (\%)} = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2.12)$$

$$\text{Lignina Solúvel (\%)} = \frac{4,53 \times (A_{215}) - (A_{280}) \times 100}{1032} \quad (2.13)$$

Sendo:

m_i : massa inicial da amostra (g); m_f : massa final da amostra filtrada (g); A_{215} : valor de absorvância a 215 nm; A_{280} : valor de absorvância a 280 nm.

2.3.8 Amido

O amido foi calculado por diferença, segundo a Equação 2.14.

$$\begin{aligned} \text{Amido(\%)} = \\ 100 - (\text{cinzas(\%)} + \text{lipídeos(\%)} + \text{proteínas (\%)} + \text{lignina (\%)} + \\ \text{hemicelulose (\%)} + \text{celulose (\%)}) \end{aligned} \quad (2.14)$$

Para se obter o teor de amido em base seca, deve-se utilizar o teor de todos os demais componentes em base seca.

2.3.9 Amilose

O teor de amilose foi determinado pelo método colorimétrico de iodo, de acordo com a metodologia proposta por Juliano (1971) e adaptada por Martínez & Cuevas (1989). A amostra foi diluída e aquecida em etanol e solução de NaOH (1N). Em seguida, foi exposta a uma solução de iodo (0,0001N) para gerar o complexo amilose-iodo. A absorvância gerada por este complexo formado foi relacionada a uma curva padrão de amilose pura de batata (Sigma Aldrich, Brasil) na região de 610 nm.

2.4 Distribuição do tamanho de partícula e morfologia dos amidos

Os tamanhos das partículas dos amidos (AS, WS e KS) foram determinados através do analisador de tamanho de partícula por difração laser Beckman Coulter LS 13320 (Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA, EUA) disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP. As amostras foram dispersas em etanol, colocadas em banho de ultrassom por 5 minutos e depois analisadas. A morfologia dos amidos extraídos por método alcalino, ácido e em água foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para isto, os amidos foram condicionados em dessecadores com sílica gel por sete dias para a retirada da umidade e depois colocadas em suportes de alumínio e analisadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura marca Hitachi (Japão), modelo TM3000, sob voltagem de aceleração de 20 kV.

2.5 Cor

A cor do resíduo de cúrcuma, dos farelos e amidos (AS, WS e KS), dos filmes e das blendas foram determinadas usando um colorímetro portátil MiniScan XE (Hunterlab - Riston, Virgínia, EUA) de acordo com o método Hunterlab (1997). O colorímetro utilizado encontra-se disponível na Faculdade de Engenharia de Alimentos de Pirassununga – FZEA, USP (Pirassununga, SP). Para a determinação da cor foram obtidas as coordenadas da escala CIElab conforme pode ser visto na Figura 2.2 (L, a, b): parâmetros de claridade L^* ($L^* = 0$ preto e $L^* = 100$ branco) e da cromaticidade definida por a ($+a^* =$ vermelho e $-a^* =$ verde) e b^* ($+b^* =$ amarelo e $-b^* =$ azul). As medidas foram feitas em triplicata. A cor foi expressa pela diferença de cor (ΔE^*), a qual foi calculada pela seguinte Equação 2.15:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (2.15)$$

Sendo:

ΔL^* , Δa^* , e Δb^* : diferenças entre os parâmetros das amostras e do padrão branco ($L^* = 93.49$, $a^* = -0.77$, $b^* = 1.40$).

Figura 2.2. Diagrama CIELab para os parâmetros de cor L^* , a^* e b^*

Fonte: AGUDO et al. (2014)

2.6 Teor de compostos fenólicos totais e de curcuminóides

Os compostos fenólicos totais do resíduo de cúrcuma, dos amidos, dos filmes e das blendas foram determinados pelo método colorimétrico Folin-Ciocalteu de acordo com a metodologia proposta por Hillis & Swain (1959), enquanto que o teor de curcuminóides destes materiais foi determinado segundo a metodologia de Martins; Cerqueira; Vicente (2012). Para a determinação dos compostos fenólicos totais, colocou-se 0,5 mL de extrato metanólico obtido das amostras em tubos contendo 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu's (1:7, diluição em água). Após 3 min, 1,0 mL de carbonato de sódio (0,5 M) foram adicionados à amostra. Após 10 minutos de reação, a leitura de absorvância foi feita em espectrofotômetro a 725 nm (HP Hewlett Packard 8453, EUA). A curva padrão foi feita com ácido gálico, nas concentrações de 45 a 650 mg/L. Os resultados foram expressos como mg de equivalente de ácido gálico (GAE)/ g de amostra.

Para a quantificação dos curcuminóides, pesou-se aproximadamente 100 mg de material em um béquer e adicionou-se 2 mL de metanol, deixou-se sob agitação por 3 horas à temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$) e protegido da luz, sendo em seguida filtrado ($0,45\ \mu\text{m}$, Millipore, Brasil). O extrato metanólico obtido foi analisado por HPLC (Modelo: CTO-10ASVP, Shimadzu), utilizando as seguintes condições:

- Coluna: C-18 (250 x 4.6 mm) – diâmetro da partícula $5\ \mu\text{m}$, diâmetro do poro 100 Ångstron. Marca: Shimadzu
- Temperatura do forno: 40°C . Marca: Shimadzu. Modelo: CTO-10ASVP
- Detector Shimadzu: Arranjo de diodo (254 nm) – Modelo: SPDM-10ADVP
- Loop: $20\ \mu\text{L}$
- Fluxo: $1,0\ \text{mL/min}$
- Pressão: $152\ \text{kgf/cm}^2$
- Bomba Shimadzu LC-10AVP
- Fase móvel = 45% acetonitrila: 55% solução aquosa 1% de ácido acético
- Gradiente : 0 – 12 min 45% Acetonitrila
12 – 32 minutos 45% - 100% Acetonitrila
32 – 40 minutos 100% Acetonitrila

Todos os outros reagentes químicos foram adquiridos pela E-Merck (Darmstadt, Alemanha) e possuem grau analítico. Para obter a curva de calibração, cinco soluções de cada tipo de curcuminóides foram preparadas em concentrações diferentes (curcumina: $2,00 - 34,00\ \text{mg L}^{-1}$; bisdemetoxicurcumina: a partir de $0,30 - 24,20\ \text{mg. L}^{-1}$ e demetoxicurcumina: $0,40 - 60,80\ \text{mg.L}^{-1}$). As curvas de calibração foram estabelecidas traçando as áreas dos picos em função da concentração de cada analito. Ambas as análises foram realizadas em triplicata.

2.7 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do resíduo de cúrcuma, dos amidos, dos filmes e das blendas foi determinada segundo o método DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) segundo a metodologia de Martins; Cerqueira & Vicente (2012) e o método ABTS (2,2'-azinobis (3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico) segundo a metodologia da EMBRAPA (2007). Ambos os métodos foram utilizados devido à diferença da solubilidade dos compostos presentes, visto que no método ABTS pode-se avaliar aqueles que são de natureza lipofílica e hidrofílica, e no DPPH apenas compostos hidrofílicos (DASTMALCHI et al., 2011). Para ambos os métodos, pesou-se 0,1 g de amostra, adicionou-se 2 mL de metanol e deixou-se sob

agitação por 3 horas à temperatura ambiente (~25 °C) sob proteção da luz. Filtrou-se o material (filtro 0,45 µm Millipore, Brasil) e com o extrato metanólico obtido foram realizadas as reações com cada radical.

Para o método ABTS, 3 mL do radical ABTS (formado pela reação de solução ABTS^{•+} 7mM com solução de persulfato de potássio 2,45 mM) foi adicionado a 30 µL do extrato metanólico e deixou-se reagir durante 10 min. Após este período, foi realizada a leitura da absorvância a 734 nm utilizando um espectrofotômetro (HP Hewlett Packard 8453, EUA). A curva padrão foi obtida utilizando o reagente Trolox, nas concentrações de 10 a 2000 µM. Os resultados foram expressos em µMTrolox. g⁻¹ de amostra.

Para o método do DPPH, 500 µL do extrato metanólico foi reagido com 2 mL do radical DPPH (0,06 mmol/L) durante 30 min para a leitura da absorvância a 517 nm em um espectrofotômetro (HP Hewlett Packard 8453, EUA). A curva padrão foi feita com reagente Trolox, nas concentrações de 0,2 a 15 µM. Os resultados foram expressos em µMTrolox. g⁻¹ da amostra.

2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21 (Kyoto, Japan) com transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada (ATR). O espectrofotômetro de FTIR utilizado encontra-se disponível Departamento de Química de Ribeirão Preto - USP (Ribeirão Preto, SP). As análises foram realizadas nas seguintes condições: região de 4000 a 650 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹ com 20 varreduras.

2.9 Difração de raios-X (DRX) dos amidos

Os amidos de cúrcuma AS, WS e KS foram desidratados em dessecador com sílica gel por sete dias (para a retirada da umidade), colocadas em suporte de alumínio e analisadas à temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro de raios-X Siemens (Siemens, modelo D5005, Baden-Württemberg, Alemanha), operando com filtro monocromático, radiação K α de cobre, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, sendo a velocidade de varredura de 0,02° por segundo, com ângulo 2 θ variando de 2° a 50° (2 θ). O difratômetro de raios-X utilizado encontra-se disponível no Departamento de Química de Ribeirão Preto - USP (Ribeirão Preto, SP).

O índice de cristalinidade (%) dos materiais foi quantitativamente estimado como a razão entre a área cristalina para a área total do difratograma, seguindo o método de Nara & Komiya (1983) e usando o software *Origin 8.1* (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

2.10 Poder de Inchamento e Solubilidade dos amidos

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados segundo a metodologia descrita por Li & Yeh (2001). Pesou-se 1 g de amostra, adicionou-se 50 mL de água deionizada em tubos pré-pesados e aqueceu-se a 55, 65, 75, 85 e 95 °C em um banho-maria durante 30 min. Após este período, o material foi centrifugado (Quimis, Q222RM, Brasil) a 1500 rpm por 10 min, 10 °C. O sobrenadante foi recolhido e depois seco em estufa até peso constante. Os tubos contendo os grânulos de amido intumescidos foram pesados para determinar o poder de inchamento. A solubilidade e o poder de inchamento foram analisados em triplicata e calculados conforme descrito nas Equações 2.16 e 2.17:

$$\text{Solubilidade}(\%) = \frac{\text{Massa amido soluvel}}{\text{Massa inicial de amido}} \times 100 \quad (2.16)$$

$$\text{Poder de inchamento}(\text{g. g}^{-1}) = \frac{\text{Massa final amido intumescido}}{\text{Massa inicial de amido}} \quad (2.17)$$

2.11 Propriedades térmicas

Os amidos AS, WS e KS tiveram suas propriedades térmicas caracterizadas utilizando um equipamento de DSC TA 2010 controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) acoplado a um acessório de refrigeração crioscópica. Suspensões de amido (10%) foram pesadas em balança analítica e colocadas em cápsulas de alumínio (TA Instruments, pans, #900793,901). As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, entre 25 a 120 °C, em ambiente inerte (45 mL/min de N₂). Foi utilizado, para referência, uma cápsula vazia, e o equipamento foi calibrado com amostra de índium (T_m = 156,6 °C e Δm = 28,71 J/g) (TA Instruments). Os termogramas foram analisados pelo software *Universal Analysis 2000* (TA Instruments, New Castle, Inglaterra). O calorímetro DSC utilizado encontra-se disponível na EMBRAPA INSTRUMENTAÇÃO (São Carlos, SP).

As análises de termogravimetria dos amidos foi realizada usando uma balança termogravimétrica (TGA Q-500, TA Instruments, EUA). Foram pesados 5 mg de cada amostra em suporte de platina e os ensaios foram programados a uma razão de aquecimento

de 10 °C/min de 20 a 800 °C. A vazão de nitrogênio na balança foi mantida em 40 mL/min e a vazão de ar sintético no forno foi de 60 mL/min. O calorímetro TGA utilizado encontra-se disponível no Departamento de Química de Ribeirão Preto - USP (Ribeirão Preto, SP).

2.12 Elaboração dos filmes de amido de cúrcuma e das blendas com fécula de mandioca

Os filmes de amido de cúrcuma e das blendas com fécula de mandioca foram elaborados por *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992) a partir de uma suspensão 5% (m/m) (de amido de cúrcuma para os filmes ou de proporções 30:70, 50:50 e 70:30 de amido de cúrcuma: fécula de mandioca para as blendas) em água deionizada, a qual foi homogeneizada por 10 minutos em Ultra-Turrax (Dispersor Extratur®, QUIMIS, Brasil). Em seguida, a suspensão foi aquecida a 85 °C sob agitação magnética (IKA® C-MAG HS7-Marconi) por 4 horas, aplicando-se ciclos de homogeneização (10 minutos a 12000 rpm) a cada 1 h em Ultra-Turrax. Após as 4 horas de aquecimento, adicionou-se o plastificante (glicerol: 25 g/ 100 g de amido) e aqueceu-se por mais 20 minutos. Em seguida, a solução passou pelo banho de ultrassom (Ultracleaner 1400, Uniquer - Brasil) por 10 minutos para a retirada de bolhas. Posteriormente, adicionou-se a solução nas placas de acrílico (gramatura de 0,15 g/m²), e em seguida foi realizada a secagem durante 12 h a 35 °C e 45% UR em uma estufa (BOD modelo SL 200-364, marca SOLAB® (Piracicaba – Brasil)). Os filmes secos foram cortados em moldes e acondicionados em dessecadores a 58% UR (solução saturada de NaBr) e temperatura ambiente.

2.13 Espessura dos filmes

A espessura dos filmes pré-condicionados (58% UR, 25 °C) foi avaliada através da espessura média resultante de 10 medições em posições aleatórias usando um micrômetro digital Zaas- Precision de ponta plana (com resolução de 1 µm).

2.14 Opacidade dos filmes

A opacidade foi determinada segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil Miniscan XE (Hunterlab) disponível na Faculdade de Engenharia de Alimentos de Pirassununga – FZEA, USP (Pirassununga, SP). O método consistiu na determinação da opacidade do filme sobreposto a um fundo negro (O_{pn}) e sobreposto a um fundo branco (O_{pb}). A opacidade foi obtida pela razão entre esses dois valores, de acordo com a Equação 2.18. Esse valor foi determinado automaticamente no microcomputador, pelo

programa *Universal Software 3.2*. A opacidade assim medida apresenta escala arbitrária entre 0 e 100% (SOBRAL, 1999).

$$\text{Opacidade (\%)} = \frac{O_{pn}}{O_{pb}} \times 100 \quad (2.18)$$

2.15 Propriedades mecânicas dos filmes

O teste mecânico de tração dos filmes foi realizado em um Texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument) empregando-se o software do equipamento “Texture Expert” versão 1.22. As análises foram realizadas em quintuplicata. A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM D882-09 (ASTM, 2002). Os filmes foram cortados segundo a Figura 2.3, foram submetidos à tração com velocidade de 1,0 mm/s, partindo-se de uma separação inicial de 80 mm, até a ruptura do filme. A tensão na ruptura e a elongação na ruptura foram obtidas diretamente da curva de tensão em função da elongação, conhecidas as dimensões iniciais dos corpos de prova. O módulo de elasticidade, ou módulo de Young, foi obtido da tangente na região linear da curva.

Figura 2.3. Esquema do corpo de prova para teste de tração

2.16 Propriedades funcionais

2.16.1 Umidade

O teor de umidade dos filmes e das blendas foi determinado segundo a técnica da ASTM D644-94 (ASTM, 2004). As amostras foram colocadas em pesa filtros e levadas à estufa (*Quimis, Q314M292, Brasil*) a 105 °C por 24 horas. A umidade dos filmes foi calculada a partir da Equação 2.19.

$$\text{Umidade (\%)} = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad (2.19)$$

Sendo:

m_i : massa inicial dos filmes antes da secagem (g); m_f : massa final dos filmes após a secagem (g).

2.16.2 Solubilidade

A solubilidade em água dos filmes e das blendas foi calculada como a percentagem de matéria seca do filme solubilizado após imersão durante 24 horas em água a 25 ± 2 °C (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992), como descrito por Tapia-Blácido; Sobral; Menegalli (2011). Três discos de cada amostra de filme, com 2 cm de diâmetro, previamente pesados, foram imersos em 50 mL de água contendo azida sódica (0,02% p/v), e mantidos por 24 horas a 25 °C, em um shaker (Solab SL-223, Piracicaba – Brasil) sob agitação, após o qual, foi determinado o conteúdo de matéria seca não solubilizada. A matéria sólida insolúvel foi determinada utilizando-se o método de filtração segundo a técnica nº 971.09 da AOAC (1995). A solubilidade foi calculada conforme a Equação 2.20:

$$\text{Solubilidade}(\%) = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \quad (2.20)$$

Sendo:

m_i : massa inicial dos filmes (g); m_f : massa final os filmes (g)

2.16.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

O teste de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi realizado utilizando o método padrão ASTM E96-95 modificado (ASTM, 1995). Amostras de filmes foram fixadas em suportes de alumínio com abertura circular de 34 mm, correspondendo à área do filme exposta para a troca, vedada hermeticamente, e contendo sílica gel no seu interior (0% UR). Os suportes de alumínio foram colocados dentro de dessecadores contendo água deionizada (100% UR, $P = 3,167$ kPa à 25 ± 2 °C), com ambiente equilibrado durante 48 horas antes da análise (Figura 2.4).

Figura 2.4. Esquema do meio utilizado para determinar a permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A massa do sistema (suporte + filme) foi determinada em balança semi-analítica (Sartorius-BL210S, Alemanha) em intervalos de 1 hora durante 7 horas. O PVA foi calculado conforme Equação 2.21.

$$PVA = \frac{\omega \cdot \delta}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (2.21)$$

Sendo:

δ : espessura média dos filmes (m); A: área de permeação (0,00196 m²); ΔP : diferença entre a pressão parcial da atmosfera sobre a sílica gel e sobre a água pura (3,168 kPa, a 25 °C); termo w / t : calculado por regressão linear usando dados de ganho de massa, em função do tempo (g/s).

As análises de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água foram realizadas em triplicata.

2.16.4 Molhabilidade dos filmes (Ângulo de contato)

Determinou-se a molhabilidade por medições de ângulo de contato utilizando o equipamento OCA -20 Dataphysics (OCA 20, Dataphysics, Alemanha). As imagens de uma gota de água (tensão superficial 72,7 mN / m) foram tomadas a cada 2 min em ar, à temperatura ambiente. O equipamento utilizado estava disponível no laboratório da Profa. Ana Paula Ramos do Departamento de Química – USP (Ribeirão Preto – SP). Tomou-se o cuidado de deixar a superfície que foi exposta à secagem para a inserção da gota de água deionizada. O software de processamento de imagem GIMP 2.6.8 foi utilizado para medir o ângulo de contato, que foi identificado tangente à borda de queda, na interseção dos meios líquido, sólido e gasoso (Figura 2.5). Os valores dos ângulos de contato foram obtidos em triplicata (ângulos de contato foram medidos com deposição de gotas de água deionizada em diferentes regiões dos filmes).

Figura 2.5. Ilustração do ângulo de contato formado pela gota depositada sobre a superfície do filme. Fonte: LAI et al. (2016)

2.17 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os filmes e as blendas foram condicionados em dessecadores com sílica gel por sete dias para a retirada da umidade. Foram cortados pedaços de filmes de maneira que o corte ocorresse naturalmente, apenas com a tensão gerada ao dobrar o filme, sem o uso de aparatos como tesouras ou lâminas que pudessem prejudicar a estrutura natural do material. Tomou-se o cuidado de colocar o filme com a superfície exposta à secagem para cima nos suportes de alumínio. Em seguida, os materiais foram cobertos com ouro por meio de pulverização catódica (Bal-Tec SCD 050). Empregou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca ZEISS modelo EVO-50, sob voltagem de aceleração de 20 kV para a análise das amostras. Microscópio disponível no Departamento de Química USP (Ribeirão Preto – SP).

2.18 Análises Estatísticas

Uma análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey de comparações múltiplas com um nível de significância de 5% foram realizados usando o software *Statistica* 12.0 para comparação das características das matérias primas e das propriedades dos filmes e blendas elaborados com os amidos de cúrcuma (AS, WS, e KS).

3. Resultados e Discussão

3.1 Composição química

A Tabela 2.1 apresenta a composição química do resíduo de cúrcuma fornecida pela indústria, dos amidos isolados pelos métodos AS, WS, e KS, assim como dos farelos obtidos como subprodutos dos processos de extração do amido de cúrcuma.

Tabela 2.1. Composição química e rendimento dos materiais obtidos após os diferentes métodos de extração de amido
(g/100 g farinha em base seca)

<i>Amostras</i>	<i>Umidade*</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Lipídeos</i>	<i>Proteínas</i>	<i>Celulose</i>	<i>Hemicel.</i>	<i>Lig. Ins.</i>	<i>Lig. Sol.</i>	<i>Amido</i>	<i>Amilose¹</i>	<i>Rend.</i>
<i>Integral</i>	11,33±0,19	5,76±0,12	4,93±0,21	4,17±0,18	8,27±0,05	5,90±0,40	5,58 ± 0,84	1,55±0,06	63,84±0,25	53,18±1,06	-
<i>AS</i>	11,90±0,44 ^{aA}	4,43±0,07 ^{bA}	3,45±0,15 ^{bB}	2,72±0,13 ^{bB}	0,52±0,10 ^{bB}	1,89±0,05 ^{bB}	4,85 ± 0,54 ^{bB}	1,97 ± 0,15 ^{bA}	80,18±0,61 ^{aA}	42,82±1,26 ^{bA}	24±1 ^{bB}
<i>Amido WS</i>	6,84±0,22 ^{cB}	5,46±0,03 ^{aA}	5,02±0,21 ^{aB}	2,98±0,15 ^{bA}	1,19±0,03 ^{aB}	2,37±0,05 ^{aB}	6,52 ± 0,30 ^{aB}	2,31 ± 0,08 ^{aA}	74,15±0,30 ^{bA}	52,58±0,79 ^{aA}	31±3 ^{aB}
<i>KS</i>	7,81±0,04 ^{bB}	4,48±0,05 ^{bA}	3,33±0,12 ^{cB}	5,05±0,12 ^{aA}	0,60±0,04 ^{bB}	1,75±0,04 ^{cB}	4,06 ± 0,19 ^{cB}	1,08 ± 0,10 ^{cA}	80,64±0,42 ^{aA}	38,50±1,12 ^{cA}	30±1 ^{aB}
<i>AS</i>	6,75±0,28 ^{bB}	3,41±0,03 ^{cB}	5,11±0,10 ^{bA}	4,21±0,14 ^{aA}	14,81±0,58 ^{bA}	4,20±0,10 ^{aA}	19,55 ± 1,41 ^{aA}	1,64 ± 0,13 ^{aB}	47,19±1,66 ^{aB}	35,76±0,38 ^{bB}	57±1 ^{aA}
<i>Farelo WS</i>	8,12±0,52 ^{aA}	3,81±0,07 ^{bB}	5,83±0,29 ^{aA}	2,81±0,17 ^{bA}	14,40±0,53 ^{bA}	4,13±0,06 ^{abA}	18,76 ± 1,49 ^{aA}	1,46 ± 0,06 ^{bB}	48,80±1,68 ^{aB}	39,74±0,16 ^{aB}	52±1 ^{bA}
<i>KS</i>	8,49±0,34 ^{aA}	4,13±0,07 ^{aB}	3,64±0,07 ^{cA}	3,03±0,09 ^{bB}	16,16±0,45 ^{aA}	4,02±0,05 ^{bA}	19,96 ± 1,03 ^{aA}	1,21 ± 0,15 ^{cA}	47,65±1,28 ^{aB}	33,45±0,11 ^{cB}	56±2 ^{aA}

*Expresso em g/100 g farinha em base úmida. ¹Expresso em g/100 g amido em base seca. Hemicel.: hemicelulose, Rend.: rendimento.

Moagens em meio ácido (AS), em água (WS), em meio alcalino (KS).

a,b,c: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os amidos e entre os farelos obtidos por diferentes métodos de extração, de acordo com o teste de Tukey (p < 0,05).

A,B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre o farelo e o amido obtido pelo mesmo método de extração, de acordo com o teste de Tukey (p < 0,05).

Observa-se que o resíduo de cúrcuma está composto principalmente por amido (63,84 g/100 g farinha, sendo o teor de amilose: 53,18 g/100 g amido), seguido de material lignocelulósico, como celulose (8,27 g/100 g farinha), hemicelulose (5,90 g/100 g farinha) e lignina (7,13 g/100 g farinha), assim como de proteínas (4,17 g/100 g farinha) e lipídeos (4,93 g/100 g farinha) em menor conteúdo. Maniglia et al. (2015) simularam o processo industrial de extração do pigmento utilizando o método soxhlet (solvente etanol:isopropanol) e obtiveram o resíduo de cúrcuma, do qual teve sua composição determinada. Este material apresentou menor teor de amido (52,37 g/100 g farinha) e de amilose (38,51 g/100 g de amido), teor superior de lignina (11,32 g/100 g farinha), teores similares de celulose (8,75 g/100 g farinha) e de hemicelulose (5,37 g/100 g farinha) do que o resíduo obtido pela indústria. Considerando que os resíduos foram produzidos a partir de plantas da mesma espécie, *Cúrcuma Longa L.*, as variações nas composições determinadas podem estar relacionadas às diferenças nas condições de cultivo destas plantas, como também nos processos envolvidos para a extração do pigmento.

O resíduo de cúrcuma apresenta-se como um material complexo para o isolamento de amido devido à presença de grande quantidade de outros compostos (~46%), sendo, portanto mais difícil a partir dos métodos testados para o isolamento de amido, obter um material com alto grau de pureza. Nesse contexto foi observado que o amido WS foi o menos puro (74,15%) do que o amido AS (80,18%) e KS (80,64%), indicando que o meio ácido e alcalino foram mais eficientes na liberação dos grânulos de amido. Os farelos obtidos como subproduto na extração de amido ainda tiveram conteúdo importante de amido (~48%), demonstrando que os outros compostos presentes no resíduo de cúrcuma, como fibras, proteínas e lipídeos podem aglomerar os grânulos de amido, aprisionando-os e não permitindo sua extração.

Os rendimentos obtidos para o isolamento do amido de cúrcuma foram baixos para os três métodos, sendo menor para o método AS (24%) do que para os demais métodos (KS: 30% e WS: 31%). Os valores de rendimento encontrados foram similares aos apresentados por Estrada-León et al. (2016) para a extração de amido de parota a partir de 3 métodos (ácido: 28%, neutro: 28% e com solução de bissulfito de sódio: 32%). No entanto, Maniglia & Tapia-Blácido (2016) obtiveram altos rendimentos na extração do amido de babaçu via moagem em meio alcalino (85%) do que em água (65%). É preciso considerar a composição do material inicial, pois nos casos apresentados, por exemplo, o farelo de parota inicialmente apresentava teor de amido em torno de 48% (ESTRADA-LEÓN et al., 2016), já o mesocarpo

de babaçu apresentava em torno de 90% (MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016). Dessa forma, considerando que o resíduo de cúrcuma apresenta por volta de 64% de amido, além do fato deste amido estar bem aprisionado em meio a outras estruturas, pode-se dizer que apesar do baixo rendimento, os métodos foram capazes de fornecer materiais com alto teor de amido.

O amido WS apresentou maior teor de cinzas que os amidos KS e AS, o que indica que o material inorgânico presente é mais solúvel em pHs fora do neutro. O valor de pH do meio no qual o material foi triturado também afetou no teor de proteínas dos amidos obtidos, pois os amidos AS e WS apresentaram menores valores do que o amido KS. Então, pode-se dizer que em meio alcalino as proteínas presentes na cúrcuma são menos solúveis (pH ~ ao ponto isoelétrico - pI) do que em pH ácido ou neutro. No pI, as proteínas apresentam menor solubilidade por possuírem igual número de cargas positivas e negativas (carga igual à zero), apresentando máxima interação eletrostática entre os grupos carregados e interação mínima com a água, ocorrendo agregação e precipitação (TORRES; MARZZOCO, 2007). Maniglia & Tapia-Blácido (2016) encontraram diferente comportamento na extração do amido de babaçu, pois o amido obtido por moagem em pH alcalino apresentou menor teor de proteínas que em pH neutro. Isso demonstra que cada fonte vegetal apresenta tipos diferentes de proteínas, tendo cada uma as suas particularidades.

Os amidos isolados pelos métodos AS e KS apresentaram menor teor lipídico do que o amido obtido pelo método WS. De acordo com Allinger (1976), meios ácidos e alcalinos pode causar hidrólises rompendo a ligação éster de lipídeos. Para a hidrólise ácida, o meio ácido catalisa a reação de ruptura da ligação éster presente nos lipídeos, resultando em ácido graxo e álcool. A hidrólise alcalina é conhecida também por saponificação, que consiste na reação da base com o lipídeo de forma a romper a ligação éster e resultar na formação de um sal orgânico e um álcool (GUNSTONE; NORRIS, 2013).

O amido WS apresentou maior teor de celulose, hemicelulose e lignina do que os amidos KS e AS. Em destaque, o meio alcalino foi o que promoveu maior remoção destas fibras, pois este meio pode promover clivagem da lignina por saponificação dos grupos ésteres (LI et al., 2012; MACHADO et al., 2000) e também ruptura das ligações entre lignina, celulose e hemicelulose, o que permitiu fragmentação dos polímeros de hemicelulose (GÁSPÁR; KÁLMÁN; RÉCZEY, 2007; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Em relação ao teor de celulose, o meio alcalino e o ácido agiram de forma similares, proporcionando o mesmo efeito de hidrólise para esta estrutura, produzindo principalmente açúcares (celobiose e glicose) solúveis nestes meios (CASTRO; PEREIRA, 2010).

O método WS forneceu um amido com conteúdo de amilose semelhante ao resíduo de cúrcuma e superior ao dos amidos AS e KS. Os métodos utilizando pH ácido e alcalino provocaram uma maior redução da fração de amilose. Acredita-se que estes meios promoveram hidrólise de amilose devido a este polímero ser mais vulnerável por causa da sua característica amorfa (KARIM et al. 2008). Correia; Nunes & Beirão-da-Costa, (2013) afirmam que a hidrólise da amilose resulta na lixiviação / degradação desta estrutura diminuindo a sua fração no amido. Este processo de hidrólise é menos eficiente para a amilopectina que é mais resistente devido à sua estrutura cristalina (HOOVER, 2001).

Wang & Copeland (2015) apontam que os lipídeos ao formarem complexos com a amilose podem atuar protegendo esta estrutura contra-ataque de álcalis ou ácidos. Portanto, o fato dos amidos KS e AS apresentarem menor teor de lipídeos do que o amido WS, pode ter deixado a amilose mais vulnerável a sofrer hidrólise. Seguindo este conceito, o amido KS sofreu maior hidrólise de amilose devido a um teor de lipídeos mais baixo do que o amido AS.

Comportamento semelhante foi encontrado por Maniglia & Tapia-Blácido (2016) na extração de amido de mesocarpo de babaçu, pois maior teor de amilose foi encontrado no amido obtido via extração com água (36 g /100 g amido) do que com extração em meio alcalino (24 g /100 g amido). Palácios-Fonseca et al. (2016) notaram que o meio ácido também resultou em menor teor de amilose para o amido de milho extraído do que em meio neutro (24,40 e 25,25 g /100 g amido, respectivamente).

Braga; Moreschi & Meireles (2006) determinaram o teor de amilose para o amido de cúrcuma obtido em meio alcalino a partir do resíduo da extração de pigmento por fluido supercrítico. O teor de amilose obtido por estes autores (48 g /100 g amido) foi superior ao obtido (38,5 g /100 g amido) neste trabalho. A diferença dos processos utilizados para a extração do pigmento pode ser a causa desta diferença no teor de amilose.

3.2 Propriedades ativas (conteúdo de compostos fenólicos, teor de curcuminóides e atividade antioxidante)

A Figura 2.6 apresenta o cromatograma do pigmento obtido de extração sohxlet (diluído 1000 vezes) e do resíduo de cúrcuma, do qual podemos observar três picos que representam os curcuminóides. Os picos foram atribuídos a cada curcuminóide com o uso dos padrões. O primeiro pico, de maior intensidade, por volta do tempo de retenção de 19,3 min corresponde à curcumina. O segundo pico no tempo 18,2 min corresponde à

demetoxicurcumina e o terceiro pico em 16,7 min corresponde à bisdemetoxicurcumina. Os tempos de retenção obtidos foram próximos aos obtidos por Maniglia et al. (2014) (curcumina: 20 min, demetoxicurcumina: 18 min e bisdemetoxicurcumina: 17 min).

Os amidos elaborados com estes amidos AS, KS e WS apresentaram os picos correspondentes a estes curcuminóides com os mesmos tempos de retenção em seus cromatogramas, alterando apenas as suas intensidades. Com estes cromatogramas foi possível quantificar o teor destes fenólicos com base nas curvas padrões.

Figura 2.6. Cromatograma obtido por HPLC do pigmento e do resíduo de cúrcuma (A) Bisdemetoxicurcumina, (B) Demetoxicurcumina e (C) curcumina

A Tabela 2.2 apresenta o teor de compostos fenólicos totais, o teor de curcuminóides (curcumina, bisdemetoxicurcumina e demetoxicurcumina) e a atividade antioxidante do resíduo de cúrcuma e dos amidos AS, WS e KS.

Tabela 2.2. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) do resíduo e dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

<i>Materiais</i>	<i>Fenólicos totais (mg GAE/ g material seco)</i>	<i>Curcumina (mg /L)</i>	<i>Demetoxicurcumina (mg /L)</i>	<i>Bisdemetoxicurcumina (mg /L)</i>	<i>AA_{ABTS} (μM Trolox/ g material seco)</i>	<i>AA_{DPPH} (μM Trolox/ g material seco)</i>
<i>Resíduo de cúrcuma</i>	7,10±0,05 ^d	401,75±4,70 ^d	118,30±8,10 ^d	171,70±15,96 ^d	202,74 ± 7,14 ^d	61,89 ± 1,57 ^c
<i>AS</i>	14,10±0,60 ^a	698,70±5,10 ^a	333,50±1,80 ^a	507,60±4,30 ^a	432,67 ± 6,51 ^a	114,26±2,26 ^a
<i>WS</i>	11,30±0,20 ^b	677,00±9,10 ^b	267,20±2,40 ^b	411,90±7,50 ^b	317,25 ± 7,54 ^b	88,99±8,15 ^b
<i>KS</i>	8,90±0,20 ^c	504,80±5,35 ^c	144,18±6,56 ^c	241,30±3,90 ^c	277,07 ± 9,72 ^c	59,51±6,07 ^c

Curva padrão para fenólicos totais (ácido gálico) => 45 a 650 mg/L ($y = 0,0002x + 0,2565$, $R^2 = 0,9960$)

Curva padrão para a curcumina => 2,00 a 34,00 mg/L ($y = 7.10^7 x - 12546$, $R^2 = 0,9998$)

Curva padrão para a demetoxicurcumina => 0,40 a 60,80 mg/L ($y = 9.10^7 x + 45744$, $R^2 = 0,9969$)

Curva padrão para a bisdemetoxicurcumina => 0,30 a 24,20 mg/L ($y = 9.10^7 x + 110501$, $R^2 = 0,9920$)

Curva padrão atividade antioxidante ABTS (trolox) => 10 a 2000 μM ($y = -0,0003x + 0,6949$, $R^2 = 0,9964$)

Curva padrão atividade antioxidante DPPH (trolox) => 0,2 a 15 μM ($y = -0,0136x + 0,2176$, $R^2 = 0,9973$)

a,b,c,d: letras diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre o resíduo e os amidos de cúrcuma, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Johnson et al., (2008) verificaram o teor de compostos fenólicos em diferentes plantas medicinais, e o valor obtido para o rizoma de *Cúrcuma longa* L. foi de 17,23 mg EAG/ g de amostra seca. Ao comparar este valor com o obtido neste trabalho nota-se que o processo industrial de extração do pigmento de cúrcuma reduziu o teor de compostos fenólicos presentes em aproximadamente 59%.

Os curcuminóides são os principais compostos fenólicos presentes na cúrcuma (OSORIO-TOBÓN et al., 2014), além da lignina. Diante disso, os curcuminóides foram quantificados para melhor entender a relação do conteúdo destes fenólicos na atividade antioxidante dos materiais. Osorio-Tobón et al. (2014) determinaram a concentração de curcuminóides para o rizoma de cúrcuma e obteve-se 6,12 mg de bisdemetoxicurcumina / g de rizoma, 5,98 mg de demetoxicurcumina / g de rizoma e 10,21 mg e curcumina/ g de rizoma. Comparando estes resultados com o teor de curcuminóides de resíduo de cúrcuma, verifica-se que o processo industrial de extração do pigmento reduziu esses compostos, mas uma grande parte ainda está presente neste material (3,44 mg bisdemetoxicurcumina / g de resíduo, 2,33 mg demetoxicurcumina/ g de resíduo, 8,04 mg curcumina / g de resíduo).

O resíduo de cúrcuma obtido pela empresa Firace apresentou maior teor de curcuminóides que o resíduo produzido por Maniglia et al. (2015) ao extrair o pigmento de cúrcuma por método sohxlet (curcumina 15,02 mg/L, demetoxicurcumina: 25,5 mg/L e bisdemetoxicurcumina: 22,19 mg/L).

O resíduo de cúrcuma apresentou menor teor de fenólicos totais, de curcuminóides e de atividade antioxidante do que os amidos, o que demonstra que os processos de isolamento do amido permitiram obter, além de um material mais rico em amido, um material também mais rico nesses compostos ativos. O forte complexo entre curcuminóides e o amido poderia ter mantido estes compostos presentes nas amostras (HOOVER & VASANTHAN,1994). De acordo com Bhawana et al. (2011), curcuminóides apresentam baixa solubilidade em água, portanto, podem ter sido arrastados juntamente com os amidos de cúrcuma isolados.

Entre os amidos, o KS apresentou o menor teor de compostos fenólicos totais devido ao menor teor de curcuminóides e lignina, e também apresentou menor atividade antioxidante. O menor teor de curcuminóides pode ser devido ao pH alcalino promover uma maior degradação dos curcuminóides (GONZÁLEZ, 2012; RUSIG; MARTINS, 1992). Por outro lado, o amido AS apresentou, entre os amidos, a maior concentração de curcuminóides e atividade antioxidante, o que confirma que a presença de ácido ascórbico aumentou a estabilidade dos curcuminóides, conforme apontado por Oetari et al. (1996).

O método de DPPH avalia apenas a atividade antioxidante de materiais de natureza hidrofílica, já no método ABTS tem-se a avaliação de materiais de natureza hidrofílica e lipofílica (DASTMALCHI et al., 2011). Portanto, nota-se que os valores de atividade antioxidante pelo método ABTS são muito superiores aos obtidos pelo método DPPH, o que indica uma grande contribuição de compostos lipofílicos na atividade antioxidante, como no caso os curcuminóides que possuem essa natureza. A tendência observada nos valores de atividade antioxidante foram os mesmos para ambos os métodos, sendo os maiores valores para o amido AS e menores para o amido KS.

Vallverdú-Queralt et al. (2015) determinaram a atividade antioxidante do rizoma de cúrcuma pelo método ABTS (270 μ M Trolox / g de amostra seca) e pelo método DPPH (110 μ M Trolox/ g amostra seca). Comparando estes valores com o resíduo de cúrcuma, podemos concluir que o processo de extração de pigmento reduziu 25% e 48% da atividade antioxidante, em relação aos métodos ABTS e DPPH, respectivamente.

3.3 Cor e aspecto visual dos materiais de cúrcuma

A Figura 2.7 apresenta o aspecto visual do resíduo de cúrcuma e dos amidos obtidos após os diferentes métodos de extração de amido.

Tanto o resíduo de cúrcuma quanto os amidos apresentaram intensa coloração laranja-amarelada que pode ser atribuída à presença de curcuminóides que apresentam esta cor característica (BRAGA; MORESCHI; MEIRELES, 2006; KOWSALYA; KRISHNAVENI, 2011; WAKTE et al., 2011). Portanto, mesmo após processos de extração do pigmento de cúrcuma e isolamento de amido, a cor amarela, apesar de estar em diferentes intensidades, ainda permanece nestes materiais. Hoover & Vasanthan (1994) atribuíram a persistência desta coloração devido à presença de um forte complexo entre lipídeos e amilose que mantém estes curcuminóides presentes nas amostras. Como pode ser visto na determinação do teor de curcuminóides, o resíduo de cúrcuma apresentou alto teor destes fenólicos e os amidos isolados (WS, AS e KS) apresentaram ainda mais alto teor, justificando a presença da coloração amarela nestas amostras.

Figura 2.7. Aspecto visual do resíduo e dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

A Tabela 2.3 apresenta os parâmetros e diferença de cor (ΔE^*) do resíduo de cúrcuma e dos amidos AS, WS e KS.

Tabela 2.3. Parâmetros e diferença de cor (ΔE^*) do resíduo e dos amidos de cúrcuma

<i>Métodos</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>ΔE^*</i>
<i>Resíduo de cúrcuma</i>	$43,95 \pm 0,05^d$	$13,95 \pm 0,14^c$	$51,99 \pm 0,25^c$	$72,33 \pm 0,20^a$
<i>AS</i>	$65,00 \pm 1,63^a$	$9,00 \pm 0,82^d$	$60,73 \pm 0,38^a$	$66,35 \pm 0,47^d$
<i>WS</i>	$56,67 \pm 1,25^b$	$18,00 \pm 0,82^b$	$56,07 \pm 0,14^b$	$68,15 \pm 0,58^c$
<i>KS</i>	$47,33 \pm 1,70^c$	$30,00 \pm 1,63^a$	$45,00 \pm 0,15^d$	$69,94 \pm 0,47^b$

a,b,c,d: letras diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os materiais, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

O resíduo de cúrcuma e os amidos apresentaram o parâmetro de cor b^* superior ao parâmetro a^* , o que indica que há predomínio da tonalidade amarela nesses materiais (confirmada pelo aspecto visual). O resíduo de cúrcuma apresentou maior valor de diferença

de cor (ΔE^*) e menor luminosidade do que os amidos. Isto pode ser devido à presença de outros componentes no resíduo como: fibras, proteínas, lipídeos e cinzas, que estão em maior quantidade e contribuem com a coloração deste material.

Também foi observado diferença nos parâmetros de cor em função ao método de extração utilizado. Assim, o amido KS apresentou menores valores de b^* e maiores valores de a^* quando comparado com os amidos AS e WS, portanto este amido apresenta maior contribuição de tons vermelhos e menos de tons amarelados. De acordo com estudos feitos por Araújo (2004), em pH alcalinos, a oleoresina de cúrcuma sofre reações de degradação dos curcuminóides, o que resulta em um material de coloração marrom-avermelhada. Dessa forma pode-se dizer que os curcuminóides presentes no amido KS estão sofrendo degradação e alterando sua cor amarela característica, para tons mais avermelhados. Por outro lado, o amido AS apresentou menor valor de parâmetro a^* , e maior valor de parâmetro b^* do que os amidos WS e KS. Isto indica que este amido apresenta mais tons amarelados, portanto neste meio o material sofreu menos oxidação, pois a moagem em solução de ácido ascórbico pode impedir a oxidação dos pigmentos, já que este ácido tem ação antioxidante (LI; FRANKE, 2009). Oetari et al. (1996) determinaram que a adição de substâncias antioxidantes como o ácido ascórbico em curcuminóides promove a redução do processo de degradação, pois promove maior estabilidade destes compostos fenólicos.

Em relação a diferença de cor (ΔE), que leva em consideração todos os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), nota-se que o amido KS apresentou o maior valor de ΔE do que os outros amidos. Mais uma vez, este ganho de cor pode estar relacionado com o pH alcalino que aumenta a degradação dos curcuminóides presentes. De acordo com González (2012) e Rusig; Martins (1992), na faixa de pH superior a 8, os curcuminóides são fortemente afetados, sofrendo reações de oxidação, mesmo a baixas temperaturas. Acima de pH 7,7, a taxa de degradação dos curcuminóides torna-se quase três vezes maior (GONZÁLEZ, 2012; PEREIRA; STRINGHETA, 1998).

3.4 Distribuição do tamanho de partículas e morfologia dos amidos

A Figura 2.8 apresenta a distribuição do tamanho de partículas dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).

Figura 2.8. Distribuição do tamanho de partículas dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

Na Figura 2.8 observa-se que os amidos WS e AS apresentaram distribuição bimodal. O amido WS apresentou um pico com maior intensidade em tamanho médio de 20 μm e outro menor em 76 μm , diferente do observado para o amido AS, que apresentou dois picos de intensidades similares em 19 e 48 μm . Entretanto, o amido KS apresentou distribuição polimodal com picos de intensidades similares em tamanhos médios de 20, 44 e 101 μm . Maniglia & Tapia-Blácido (2016) e Pelissari et al. (2012) também observaram que em meio alcalino foram obtidos amidos com partículas de maior tamanho no isolamento de amido de babaçu e banana, respectivamente. As partículas de maior tamanho no amido KS podem indicar a presença de aglomerados de grânulos de amido. A Figura 2.9 apresenta as micrografias com ampliação de 500 vezes do resíduo de cúrcuma e dos amidos (AS, WS e KS) obtidos após os processos de isolamento. Podemos ver na Figura 2.9 que o resíduo de cúrcuma apresenta partículas maiores e mais compactas de modo que é difícil notar a presença de grânulos de amido. Por outro lado, os amidos isolados apresentam alguns grânulos de amidos mais livres e outras estruturas mais compactas, onde se encontram os grânulos de amido formando aglomerados junto com proteínas e fibras. O comportamento da

distribuição das partículas pode ser confirmado por esta figura, uma vez que o amido WS apresentou partículas menores e o amido KS, partículas mais aglomeradas.

A Figura 2.10 apresenta as micrografias com maior aumento (1500 x) do resíduo de cúrcuma, dos amidos e dos farelos obtidos após o processo de isolamento pelos métodos AS, WS e KS. Nota-se que o resíduo de cúrcuma tem uma estrutura foliar e empacotada. Entretanto, os amidos apresentam-se com grânulos de amido mais livres (indicados por uma seta) e outras estruturas mais complexas formadas por fibras e proteínas, que aprisionam os grânulos de amido. O farelo apresenta-se com mais estruturas fibrosas e alguns poucos grânulos de amido presos nessas estruturas (indicados por uma seta). Estas estruturas observadas por MEV condizem com as proporções dos componentes determinadas pela composição química destes materiais.

As estruturas tipo esqueleto dos farelos são características de lignina, que é uma fibra com alto conteúdo nesses materiais (~ 22%). A lignina tem um importante papel nos rizomas, como no caso do tubérculo da cúrcuma, porque além de proporcionar resistência mecânica, atua no transporte de água, nutrientes e metabólitos e protege os tecidos contra o ataque de micro-organismos (SALIBA et al., 2001).

Em geral, os amidos de cúrcuma apresentaram formato triangular (10 - 40 μm em relação ao maior eixo) em todos os métodos de extração e não apresentaram a presença de fissuras. O amido de cúrcuma extraído por Braga; Moreschi & Meireles (2006) apresentaram grânulos de amido mais livres e com tamanho e morfologia semelhante aos encontrados neste trabalho. O amido de cúrcuma apresentou grânulos maiores do que os de amido de babaçu (10 μm , MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO, 2016) e menores do que os amidos de batata (100 μm , BEMILLER; WHISTLER, 2009).

Figura 2.9. Microscopia eletrônica do resíduo e dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS), com aproximação de 500 x

*Resíduo
de
cúrcuma*

Amido

Figura 2.10. Microscopia eletrônica do resíduo, amidos e farelos de cúrcuma (AS, WS e KS), com aproximação de 1500 x

3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR)

A Figura 2.11 apresenta os espectros de FTIR dos amidos de cúrcuma obtidos pelos métodos de moagem em meio ácido (AS), em água (WS), e em meio alcalino (KS).

Figura 2.11. Espectros de FTIR dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

Analisando os espectros de FTIR dos amidos KS, WS, e AS na Figura 2.11, nota-se que todos os amidos apresentaram as oito bandas destacadas, tendo pequenas variações em suas intensidades. A primeira banda com pico arredondado e base larga em 3270 cm^{-1} pode ser atribuída à presença de grupos hidroxila ou correspondente a deformação axial O–H (BANWELL; MCCASH, 1972; OH et al., 2005). A banda em 2900 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento da ligação C–H (simétricos e assimétricos de CH_2) e estar associada principalmente a presença de celulose, proteínas e lignina (ABIDI; CABRALES; HEQUET, 2010). O espectro do amido KS apresentou um pequeno ombro em 2800 cm^{-1} , que pode ser atribuído à presença de proteínas, sendo que este amido conteve maior teor deste componente do que os amidos WS e AS (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014).

De acordo com Kizil; Irudayaraj & Seetharaman (2002) a intensidade das bandas entre 2900 e 2800 cm^{-1} pode estar relacionada também às variações na quantidade de amilose e amilopectina presentes nos amidos, pois um menor teor de amilose resulta numa maior

intensidade dessas bandas. Este resultado condiz com o obtido, visto que o amido KS apresentou menor teor de amilose que os demais materiais e uma banda mais intensa em 2900 cm^{-1} .

A banda em 1620 cm^{-1} observada nos amidos pode ser atribuída ao estiramento da ligação $\text{C} = \text{O}$ (amida I) em proteínas (FABIAN; SCHULTZ, 2000). Esta banda pode também ser consequência das vibrações das moléculas de água que estão absorvidas na região amorfa do material (KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002). Pelo espectrograma de FTIR nota-se que o amido AS e KS apresentaram ligeiramente maior intensidade destas bandas que o amido WS. Este comportamento foi diferente do esperado, visto que o maior teor de amilose para o amido WS garantiria maior presença de regiões amorfas e uma maior intensidade nesta banda. O que pode ter ocorrido é a formação de complexos entre amilose com lipídeos e/ou proteínas no amido WS, o que poderia reduzir regiões que interagem com a água, o que contribui para uma menor intensidade desta banda. A banda em 1620 cm^{-1} pode também ser associada à mistura de alongamento das ligações $\text{C} = \text{C}$ e $\text{C} = \text{O}$ encontradas em curcuminóides (KOLEV et al., 2005; MOHAN et al., 2012).

A banda em 1510 cm^{-1} apresenta baixa intensidade para todas as amostras e pode ser consequência da deformação angular de N-H e ao estiramento de C-N , relacionado à presença de amidas II em proteínas. Esta banda também pode estar associada às vibrações do anel aromático da lignina (BILBA; OUENSANGA, 1996) e à flexão da ligação C=O encontrada em curcuminóides (MOHAN et al., 2012).

A banda em 1320 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento da ligação N-H do grupo amida das proteínas e a flexão de C-H da celulose (JIN et al., 2009). O ombro em 1150 cm^{-1} pode ser consequência do alongamento das ligações C-O e C-C presente nas moléculas de amido (KACURAKOVA et al., 2000). A banda muito intensa em 1000 cm^{-1} e pequena em 810 cm^{-1} é típica dos carboidratos e está relacionada às deformações C-OH e CH_2 das moléculas de amidos (CAEL; KOENIG; BLACKWELL, 1973; KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002). A banda por volta de 1000 cm^{-1} também pode ser associada à presença de curcuminóides devido ao alongamento da ligação C-O-C encontrada na curcumina e demetoxicurcumina (MOHAN et al., 2012).

3.6 Difração de raios-X (DRX)

A Figura 2.12 apresenta os difratogramas de raios-X dos amidos AS, WS, e KS. Os difratogramas de raios-X dos amidos apresentaram comportamento semelhante, com característica de material semi-cristalino (presença de zonas amorfas e cristalinas).

Figura 2.12. Difratogramas de raios-X dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS) com os respectivos índices de cristalinidade (I.C.)

Na Figura 2.12, observa-se a presença de 05 principais picos: 5,6, 15, 17, 19, e 22° (2θ), que são característicos da estrutura cristalina de amidos tipo “B”. Este padrão é típico de amidos encontrados em tubérculos e raízes (BELLO-PÉREZ et al., 2006).

O pico em torno de 19° é típico de materiais com presença de complexos amilose-lipídeos (CHEETHAM; TAO, 1998; FERRI; FENOLLAR; BALART, 2016; LIN et al., 2016). O amido WS apresentou este pico ligeiramente mais definido que os demais amidos, confirmando a maior presença destes complexos neste material.

A presença de material lignocelulósico também contribuiu para o comportamento do difratograma de todas as amostras, os picos em 17 e 22° possuíram contribuição nas suas intensidades devido à presença deste material (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002;

PARK et al., 2010). O pico em 17° também pode ter contribuição na sua intensidade devido a presença de curcuminóides, de acordo com Yadav & Kumar (2014).

A partir dos difratogramas de raios-X obtidos para os amidos foram calculados os índices de cristalinidade, que representam a razão entre a área do pico de difração e a área total de difração (Figura 2.12). De acordo com Tukomane et al. (2007), nos grânulos de amido, a cristalinidade está associada com as duplas hélices presentes na amilopectina ramificada. Além disso, é preciso considerar a contribuição de outras estruturas presentes como o material lignocelulósico. Considerando que a lignina e a hemicelulose são macromoléculas amorfas, destaca-se a celulose que ao se empacotar forma regiões cristalinas (ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A. & ROWELL, J. K., 1997). Portanto, pode-se dizer que o aumento do índice de cristalinidade pode ocorrer pela contribuição da celulose e da amilopectina.

O teor de cristalinidade do amido WS apresentou menor valor (55,50%) do que os demais amidos (AS => 59,64% e KS => 65,17%). Este caráter pode ser devido ao amido WS apresentar maior teor de amilose e menor teor de amilopectina (51,46 g/100 g amido e 48,54 g/100 g, respectivamente), apesar do maior teor de celulose (1,19 g/100 g de farinha) que os demais amidos.

3.7 Poder de Inchamento e Solubilidade

A Figura 2.13 apresenta as curvas de poder de inchamento (A) e a solubilidade (B) dos amidos AS, WS e KS nas diferentes temperaturas: 55, 65, 75, 85 e 95 °C.

Figura 2.13. Curvas do (A) poder de inchamento e (B) solubilidade dos amidos de cúrcuma AS, WS e KS

Na Figura 2.13 (A) pode ser observado que o amido KS apresentou maior poder de inchamento a 55 °C (5,85 g/g) do que os amidos AS e WS (4,80 g/g), permanecendo constante até os 65 °C. A partir desta temperatura houve aumento do poder de inchamento até os 95 °C. De acordo com Pelissari et al. (2012) pode se associar os 65 °C, como sendo o início do processo de gelatinização, no qual ocorre a clivagem de ligações de hidrogênio no amido com progressiva absorção de água. A 75 °C, todos os amidos apresentaram o mesmo poder de

inchamento (6,42 g/g), mas uma elevação desta temperatura provocou um aumento acelerado no poder de inchamento dos amidos AS e KS alcançando o valor máximo de 12,31 g/g e 10,60 g/g, respectivamente, a 95 °C. Enquanto que o amido WS apresentou um aumento lento no poder de inchamento em altas temperaturas (>75 °C) e menor poder de inchamento a 95 °C (8,96 g/g).

O menor valor de poder de inchamento alcançado pelo amido KS em relação ao AS, pode ser devido à presença de aglomerados como foi visto na distribuição de partículas, o que pode limitar a absorção de água dos grânulos de amido, não favorecendo a ligação da água com os grupos hidroxila livres (LIMBERGER et al., 2008).

O menor poder de inchamento para o amido WS pode ser devido a sua menor pureza que os demais, pois a maior quantidade de fibras e lipídeos pode dificultar a absorção de água nos grânulos de amido. Conforme já fora mencionado, o maior teor de amilose deste amido também pode promover a formação de mais complexos amilose-lipídeo, que diminuem o poder de inchamento dos amidos (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Outro fator do amido WS ter inchado menos é o seu maior teor de amilose, pois amido com alto teor deste polímero não incha tanto quanto os que possuem menor quantidade. Isto ocorre devido à amilopectina ser a fração responsável pelo inchamento, sendo a amilose o fator diluente (SOARES, 2003). As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido com a água, fazendo com que o grânulo absorva uma quantidade limitada de água, embora seja constituído por polímeros solúveis ou parcialmente solúveis (CRUZ; CIACCO, 1982).

Os amidos de cúrcuma (AS, WS e KS) apresentaram poder de inchamento inferior ao amido de biri (44 g/g a 95 °C, ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI (2012)) e valores próximos ao amido de babaçu (13 g/g a 95 °C, MANIGLIA; TAPIA-BLÁCIDO (2016)).

Pela Figura 2.13(A) podemos notar que os amidos de cúrcuma poderiam sofrer ainda maior inchamento acima de 95 °C, o que demonstra que este material necessita de uma grande energia térmica para inchamento de sua estrutura, de forma a sofrer gelatinização. O poder de inchamento, geralmente, é influenciado pela força de ligação entre as moléculas do material, pois quando a força dessas ligações é alta, geralmente, pode se atribuir presença de vários cristais formados pela associação de longas cadeias de amilopectina. Maior cristalinidade implica em maior estabilidade granular, o que, conseqüentemente, implica em maior energia requerida para promover o inchamento do grânulo (SINGH, 2004).

Avaliando a Figura 2.13(B), nota-se que no intervalo de temperatura de 55 °C a 75 °C, a solubilidade do amido KS foi superior (12,76%) a dos amidos AS e WS (8,49%). Em temperaturas maiores de 75 °C, a solubilidade do amido KS aumentou ligeiramente, enquanto que a solubilidade do amido AS e WS sofreu um aumento drástico, principalmente para o amido AS, que teve o maior valor de solubilidade a 95 °C (20,65%) em relação ao amido WS (17,57%) e KS (18,85%). O menor tamanho de partícula do amido AS quando comparado com o amido KS e o menor teor de proteínas neste amido, pode ser a causa da sua maior solubilidade, visto que isso garante uma maior superfície de contato do grânulo com a água presente para a formação de ligações de hidrogênio. Quanto maior for a área de superfície de um soluto, maior é a área de contato entre soluto e solvente, o que leva a uma maior rapidez de dissolução (ATKINS; DE PAULA, 2012). Por outro lado, o maior teor de amilose e lipídeos do amido WS, pode ter sido responsável pela menor solubilidade deste amido, pois a formação de complexo amilose-lipídeo dentro do grânulo de amido reduz o lixiviamento da amilose e como consequência a solubilização do amido (OLAYINKA; ADEBOWALE; OLU-OWOLABI, 2008).

A solubilidade dos amidos de cúrcuma obtidos neste trabalho a 95 °C foi superior a obtida para o amido de babaçu (12%, MANIGLIA and TAPIA-BLÁCIDO, 2016) e próximo ao valor obtido para o amido de biri (24%, ANDRADE-MAHECHA; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2012).

3.8 Propriedades térmicas dos amidos

3.8.1 Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na Figura 2.14 está apresentada a curva de calorimetria (DSC) dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).

Figura 2.14. Curva de calorimetria (DSC) dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

Na Figura 2.14, notam-se curvas sem picos endotérmicos tão definidos como de amidos com alto grau de pureza. A presença de fibras, proteínas, lipídeos e curcuminóides interferem no processo de gelatinização dificultando a entrada da água no interior do grânulo do amido (AGAMA-ACEVEDO et al., 2014; PELISSARI et al., 2012). Portanto, o termograma apresentou um leve pico endotérmico em aproximadamente 85 °C (apontado com setas) seguido de um pico exotérmico a alta temperatura (>100 °C). Também é necessário destacar que o resíduo de cúrcuma é resultante de um processo de extração de pigmento através de método Soxhlet, que apesar de utilizar temperatura não tão alta (~50 °C), pode ter causado uma pré-gelatinização de grânulos de amido mais susceptíveis, formando estruturas complexas de amido com outros componentes como fibras, lipídeos e proteínas.

Diante das curvas obtidas, não foi possível obter com precisão os valores das temperaturas e entalpia envolvidas nos processos de gelatinização. No entanto, pode-se notar que para promover a gelatinização destes materiais, torna-se necessário aplicar temperaturas superiores a 75 °C, que é onde a curva dos amidos começa a sofrer um evento endotérmico.

Pode-se confirmar isto pelo poder de inchamento dos amidos, pois a 75 °C foi observado um salto nesta propriedade marcando como o início da gelatinização, que consiste em um evento endotérmico.

Outro fato que podemos notar ao analisar as curvas de calorimetria é que cada amido apresentou um comportamento diferenciado, sendo um indício de que o processo de isolamento do amido de cúrcuma afetou nas propriedades térmicas dos amidos. Os amidos KS e AS apresentaram comportamento mais semelhante, no entanto, o amido WS apresentou após o pico endotérmico, uma grande liberação de energia, marcando como um grande evento exotérmico. Este evento pode ser devido o amido WS apresentar menor teor de pureza, ou seja, com maior presença de outros componentes como lipídeos, fibras e proteínas, além da presença de complexos amilose - lipídeo que podem estar se reorganizando formando uma nova estrutura (CORAL et al., 2009). O evento exotérmico também pode estar associado à recristalização dos curcuminóides amorfos presentes (YADAV; KUMAR, 2014).

3.8.2 Análise por Termogravimetria (TG)

Nas Figuras 2.15 (A e B) estão apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) e a derivada da termogravimetria (DTG), respectivamente, dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).

Figura 2.15. Curvas de (A) TG e de (B) DTG dos amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

Na Tabela 2.4 estão apresentados os valores de perda de massa (Δm) e intervalos médios de temperatura (ΔT) correspondente aos eventos térmicos observados nos termogramas dos amidos de cúrcuma.

Tabela 2.4. Valores de perda de massa (Δm) e intervalos médios de temperatura (ΔT) dos amidos de cúrcuma

<i>Etapas</i>	ΔT (°C)	Δm (%)		
		<i>AS</i>	<i>WS</i>	<i>KS</i>
1	20 - 110	11 ^a	11 ^a	12 ^a
2	210 - 400	60 ^a	57 ^a	59 ^a
3	400 - 800	9 ^a	18 ^a	7 ^a
4	800	20 ^b	14 ^b	22 ^b

^a Referente aos voláteis, ^b Referente aos resíduos

Nota-se a presença de quatro eventos térmicos pela curva de DTG para os amidos de cúrcuma, sendo que em três houve perda de massa. Os amidos sofreram desidratação em torno de 20-110 °C, com perda de massa de aproximadamente 11%, que corresponde ao teor de água destes materiais. No intervalo de 110 até 210 °C houve uma estabilização térmica dos amidos, não havendo perdas de massa. Na faixa de temperatura de 210 – 400 °C, os amidos sofreram a maior perda de massa, podendo atribuir à degradação dos compostos orgânicos, como: hemiceluloses (degradação a partir de 220 °C) (CHEN et al., 2015; YANG et al., 2007), lipídeos (a partir de 250 °C) (KEBELMANN et al., 2013), amido (degradação entre 250 e 360 °C) (ÁLZATE CARVAJAL; QUINTERO CASTAÑO; LUCAS AGUIRRE, 2013; SHUJUN; JINGLIN; WENYUAN, 2005), celulose (degradação a partir de 315 °C) (YANG et al., 2007) e curcuminóides (degradação de 250 a 400 °C) (MARCOLINO et al., 2011).

No último evento de 400 a 800 °C houve maior perda de massa para o amido WS do que para os demais. Isso pode ser devido a maior presença de estruturas amorfas como a amilose que se degrada mais facilmente que a amilopectina (SHUJUN; JIUGAO; JINGLIN, 2005). Acima de 400 °C, a lignina é o principal componente a sofrer degradação (PEREIRA et al., 2013). Sendo o amido WS mais rico em lignina que os demais, pode ter sofrido também maior perda nesta faixa de temperatura, devido à degradação desta fibra.

A análise realizada sob atmosfera controlada de nitrogênio não forneceu valores de massa de resíduo compatíveis com os valores de teor de cinzas obtidos por determinação

convencional. Isto é devido à presença de produto residual carbonoso decorrente da pirólise dos produtos orgânicos presentes a essa temperatura em atmosfera inerte (LORDÊLO et al., 2010). Nota-se também em relação à massa de resíduo, que os amidos AS e KS apresentaram maior massa residual (~20%) que o amido WS (12%). A maior quantidade de massa residual nos amidos AS e KS pode ser associado a um maior teor de material orgânico não ter sofrido degradação devido a natureza mais estável destes materiais. Os amidos AS e KS por apresentarem maior teor de amilopectina que WS, apresentaram carácter mais cristalino, sendo mais resistentes a mudanças térmicas, o que o tornam com maior estabilidade térmica (WANG; WANG, 2003). Outro indicativo de maior estabilidade é quando se compara a temperatura máxima de perda de massa ($T_{\text{máx}}$ obtida pela DTG) e a T_{80} (temperatura, na qual, 80% do material foi degradado) dos amidos AS, WS e KS ($T_{\text{máx}}$: 310, 293 e 301 °C e T_{80} : 653, 530, 783 °C, respectivamente). As maiores temperaturas para os amidos AS e KS, indicam maior estabilidade térmica nestes materiais do que para o amido WS. Estes resultados nos indicam que os amidos AS e KS apresentaram grande semelhança nas suas propriedades térmicas, assim como foi visto nas análises de DSC, se diferenciando mais do amido WS.

3.9 Filmes de amido de cúrcuma

3.9.1 Aspecto visual, cor e opacidade

Os filmes de amido de cúrcuma se apresentaram, em geral, maleáveis, com boa aparência, ausência de fraturas e coloridos, como pode ser observado na Figura 2.16 (filmes sobre um texto). Os filmes de amido de cúrcuma apesar da coloração apresentaram transparência, pois como podemos ver na Figura 2.16 é possível enxergar o texto que está atrás do filme, indicando que este material não bloqueia totalmente a passagem de luz.

Figura 2.16. Aparência dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

A Tabela 2.5 apresenta os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade para os filmes de amido de cúrcuma (AS, WS e KS). Nesta tabela observa-se que para todos os filmes, o parâmetro de cor b^* é maior do que a^* , indicando que tons de amarelo predominaram sobre o vermelho. Nota-se também que o comportamento dos parâmetros de cor apresentado pelos amidos de cúrcuma se estenderam nos filmes produzidos. O amido KS que apresentava maior diferença de cor (ΔE^*) que os demais amidos, renderam filmes também com maior valor para esta propriedade. O mesmo ocorreu para o amido AS, pois a característica do amido ter menor diferença de cor, também rendeu filmes com menor valor para esta propriedade.

Apesar da alta estabilidade térmica da oleoresina de cúrcuma apontada por Rusig & Martins (1992), o isolamento de amido pode ter afetado este composto devido aos diferentes pHs utilizados. Segundo Araújo (2004), a oleoresina de cúrcuma pode perder sua estabilidade térmica ao sofrer mudanças de pH. O parâmetro a^* do filme KS foi superior aos filmes AS e WS, isto indica que o isolamento em pH alcalino rendeu um amido com curcuminóides mais susceptíveis à oxidação por efeito da temperatura. Portanto em pH alcalino, os curcuminóides podem ser degradados em altas temperaturas (85 °C).

Em relação à opacidade, os filmes de amido KS apresentaram maior opacidade que os filmes de amido AS e WS que apresentaram opacidades similares. O efeito da degradação dos curcuminóides no amido KS pode também ter contribuído com a maior opacidade devido a presença de grupos cromóforos mais escuros que impedem a passagem de luz.

Os filmes de amido de cúrcuma apresentaram valores similares de luminosidade e menores valores de opacidade que filmes de farinha de canihua (*Cupi*) (76,9 e 51,40%, respectivamente) (SALAS-VALERO; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2015).

Tabela 2.5. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amidos de cúrcuma (AS, WS e KS)

<i>Amido</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>ΔE^*</i>	<i>Opacidade (%)</i>
AS	32,33±2,05 ^a	19,00±0,82 ^b	35,00±0,72 ^a	72,14±1,85 ^b	29,51 ± 1,21 ^b
WS	30,00±0,82 ^a	20,33±1,25 ^b	34,00±0,80 ^a	74,29±0,33 ^b	30,32 ± 0,83 ^b
KS	21,33±1,25 ^b	26,00±0,84 ^a	32,67±1,70 ^b	82,60±1,74 ^a	34,21 ± 1,09 ^a

a,b,c: letras diferentes entre si indicam diferença significativa entre os filmes de amidos obtidos por diferentes métodos de extração, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

3.9.2 Propriedades mecânicas

A Tabela 2.6 apresenta a espessura e as propriedades mecânicas dos filmes de amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).

Tabela 2.6. Espessura e propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os diferentes amidos de cúrcuma

<i>Filmes</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Tensão (MPa)</i>	<i>Elongação (%)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>
AS	95±7 ^a	13,64±0,86 ^a	2,20±0,49 ^b	1141,90±49,15 ^a
WS	89±11 ^a	9,23±1,08 ^b	3,31±0,51 ^a	750,66±110,19 ^b
KS	91±12 ^a	12,39±1,31 ^a	1,92±0,27 ^b	1126,34±135,57 ^a

a,b,c: letras diferentes entre si indicam diferença significativa entre os filmes de amidos obtidos por diferentes métodos de extração, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 2.6, nota-se que as espessuras dos filmes de amidos de cúrcuma não apresentaram diferença significativa, segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$). Entretanto, os filmes de amido WS apresentaram menores valores de tensão e módulo de Young, e maior valor de elongação que os filmes feitos com os amidos AS e KS que não apresentaram diferença significativa entre si. Como o amido WS apresentou maior teor de amilose que os amidos AS e KS esperava-se que este filme fosse mais resistente mecanicamente e menos alongável. Este comportamento se difere do descrito pela literatura, já que se espera que

amidos com alto teor de amilose formem filmes com alta resistência mecânica devido à linearidade das cadeias de amilose (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010; PELISSARI et al., 2012). O que pode ter ocorrido conforme salientado por Hagenimana; Pu; Ding (2005) é o aprisionamento da amilose lixiviada na rede formada pela amilopectina junto dos demais componentes (fibras e proteínas), o que resulta em uma resistência na formação do gel, deixando poucas moléculas de amilose disponíveis para a reorganização. Outro fato, que justifica as propriedades obtidas para o filme de amido WS é o menor grau de pureza do amido WS em comparação aos demais (Tabela 2.1). A presença de maior teor de componentes como lipídeos e fibras no amido WS atuaram interrompendo as interações presentes entre os polímeros de amido (amilose-amilose, amilose-amilopectina, amilopectina-amilopectina) durante a formação da matriz filmogênica tornando o filme mais frágil (PELISSARI et al., 2012; BATISTA; TANADA-PALMU; GROSSO, 2005). Estes componentes podem prejudicar também a ocorrência da lixiviação da amilose, dificultando o processo de gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2009).

Comportamentos similares foram encontrados por outros autores ao comparar filmes de amido com filmes de farelo elaborados pela mesma fonte botânica como biri (18,6 e 7,0 MPa, respectivamente, (ANDRADE-MAHECHA, 2009a), amaranto (3,1 e 5,0 MPa, respectivamente, TÁPIA-BLÁCIDO, 2006), e quinoa (7,6 e 4,1 MPa, respectivamente, ARAÚJO, 2008).

Por outro lado, os filmes elaborados com os amidos AS e KS se apresentaram mais resistentes, rígidos e menos flexíveis. Apesar do menor teor de amilose destes amidos, o maior grau de pureza resultou na formação de uma matriz mais coesa, com mais interações presentes entre os polímeros de amido (amilose-amilose, amilose-amilopectina, amilopectina-amilopectina).

A Tabela 2.7 apresenta uma comparação nas propriedades mecânicas de alguns filmes na literatura que foram elaborados com farinhas de diferentes fontes.

Tabela 2.7. Comparação das propriedades mecânicas de filmes elaborados com farinhas de diferentes fontes

<i>Material do filme</i>	<i>Amido (%)</i>	<i>Plastificante (g glicerol/ 100 g material)</i>	<i>Tensão (MPa)</i>	<i>Elong. (%)</i>	<i>MY (MPa)</i>	<i>Referência</i>
Pinhão (5%)	80,6	20	13,08	2,5	706	(1)
Cúrcuma (5%)	69,0	22	9,9	2,1	580	(2)
Canihua Cupi(4%)	74,6	20	6,3	23,6	397,7	(3)
Banana (4%)	74,9	19	9,2	24,2	583,4	(4)
Amaranto (4%)	75,7	20	4,7	30,2	66,7	(5)
Cúrcuma AS (5%)	79,2		13,6	2,2	1141,9	
Cúrcuma WS (5%)	75,67	25	9,2	3,3	750,7	Este trabalho
Cúrcuma KS (5%)	79,5		12,4	1,9	1126,3	

Referências: (1) DAUDT et al. (2016), (2) MANIGLIA et al. (2015), (3) SALAS-VALERO; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI (2015), (4) PELISSARI et al. (2013), (5) TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI (2013).

Elong.: Elongação; MY: Módulo de Young.

Pela Tabela 2.7 nota-se que os filmes elaborados com os amidos de cúrcuma apresentaram comportamento semelhante das propriedades mecânicas encontradas nos filmes de pinhão (DAUDT et al., 2016), se apresentando bem resistentes e com pouca flexibilidade. Os filmes de amido WS são mais flexíveis e os filmes de amido KS e AS são mais rígidos e resistentes que os filmes de farelo de cúrcuma elaborados por MANIGLIA et al. (2015). Os filmes de canihua (SALAS-VALERO; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2015) e amaranto (TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2013) apresentaram maior flexibilidade e menor resistência que os filmes de amido de cúrcuma. Por fim, os filmes de banana (PELISSARI et al., 2013b) apresentaram valores de tensão e módulo de Young próximos aos

valores encontrados aos filmes de amido WS, no entanto esses filmes apresentaram flexibilidade bem superior aos filmes elaborados neste trabalho.

Como se pode ver na Tabela 2.7, o teor de amido presente nessas diferentes fontes vegetais é próximo, e os filmes elaborados a partir destes materiais estão plastificados com o mesmo tipo de plastificante (glicerol) e em concentrações próximas. No entanto, nota-se que a diferença nas propriedades mecânicas apresentadas pelos filmes pode ter ocorrido devido o tipo e a quantidade dos demais componentes presentes nestes materiais (por exemplo, fibras, lipídeos e proteínas), a proporção de amilose-amilopectina dos amidos, e a morfologia dos materiais.

3.9.3 Propriedades funcionais

A Tabela 2.8 apresenta as propriedades funcionais (umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato) dos filmes de amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).

Tabela 2.8. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com os diferentes amidos de cúrcuma

<i>Filmes</i>	<i>Umidade</i> (%)	<i>Solubilidade</i> (%)	<i>PVA</i> (*10 ⁻¹⁰ g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	<i>Ângulo de</i> <i>contato</i> (°)
AS	15,17±0,53 ^b	33,66±1,05 ^b	6,49±0,49 ^a	41±5 ^a
WS	17,27±0,23 ^a	37,96±0,84 ^a	3,57±0,51 ^b	31±4 ^b
KS	15,62±0,04 ^b	27,86±1,50 ^c	4,59±0,75 ^b	40±3 ^a

* PVA: permeabilidade de vapor de água

a,b,c: letras diferentes entre si indicam diferença significativa entre os filmes de amidos obtidos por diferentes métodos de extração, de acordo com o teste de Tukey (p < 0,05).

Em geral, os filmes de amido de cúrcuma apresentaram ângulo de contato (θ) menor que 90° o que é característico de superfícies hidrofílicas (BICO, MARZOLIN & QUÉRÉ, 1999). Por outro lado, os filmes de amido WS apresentaram maior valor de umidade, solubilidade e menor valor de ângulo de contato que os filmes de amido AS e KS (Tabela 2.8). Isso indica que os filmes de amido WS apresentam-se mais hidrofílicos que os amidos AS e KS. A maior hidrofílicidade dos filmes de amido WS implicou também nas suas propriedades mecânicas, pois exerceu efeito plastificante aumentando sua elongação e diminuindo sua resistência mecânica (DELVILLE et al., 2002; GODBILLOT et al., 2006; PELISSARI et al., 2013b; SOBRAL et al., 2001). O amido WS, conforme já mencionado,

apresenta menor grau de pureza e a presença de mais componentes como fibras, lipídeos e proteínas diminui as interações entre amilose-amilose, amilopectina-amilopectina, amilose-amilopectina durante a formação da matriz filmogênica. Assim, há mais grupos hidroxila dos polímeros de amido não interagindo entre si e estando disponíveis para interagir com água (PELISSARI et al., 2013b).

Os filmes de amido AS e KS apresentaram teores iguais de umidade e ângulo de contato, porém filmes de amido AS foram mais solúveis que os filmes de amido KS. O amido KS apresentou maior teor de proteínas, portanto maiores interações amido-proteína, proteína-lipídeo e proteína-proteína estão presentes na matriz do filme, aumentando a sua hidrofobicidade, diminuindo a sua afinidade com a água (TAPIA-BLÁCIDO et al., 2007).

Filmes de canihua elaborados por Salas-Valero; Tapia-Blácido & Menegalli (2015), apresentaram solubilidade em água (35,8%) similar a dos filmes de amido AS e WS, e valor superior à dos filmes de amido KS. Os filmes de farelo de banana, elaborados por Pelissari et al. (2013), apresentaram solubilidade em água (27,9%) similar a dos filmes de amido KS.

É preciso lembrar que a solubilidade desejada para um filme está diretamente ligada ao destino final de sua aplicação, portanto os filmes com os amidos de cúrcuma obtidos poderiam atuar como proteção de alimentos com alta atividade de água, visto que suas solubilidades são relativamente baixas.

Em relação à PVA, filmes de amidos WS e KS foram menos permeáveis do que os filmes de amido AS. Esta característica pode estar relacionada com a maior presença de celulose e lignina no amido WS que podem atuar como preenchimento nesta matriz. As fibras dispersas na matriz de amido WS criam tipo um labirinto, evitando a difusão de vapor de água através da matriz e diminuindo o PVA (GARCÍA et al., 2009; MA et al., 2008). O lipídeo em maior quantidade neste amido também pode ter atuado como uma barreira, preenchendo os poros e impedindo a passagem de água (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

Salas-Valero; Tapia-Blácido & Menegalli (2015) obtiveram para os filmes de canihua menor valor de PVA ($1,2 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) que os obtidos neste trabalho. Daudt et al. (2016) obtiveram para os filmes de pinhão valor de PVA ($5,25 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$) próximo a dos filmes de amido de cúrcuma.

3.9.4 Propriedades ativas (conteúdo de compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante)

A Tabela 2.9 apresenta o teor de fenólicos totais, teor de curcuminóides e a atividade antioxidante (AA) por ABTS e DPPH do resíduo de cúrcuma, amidos e filmes elaborados com AS, WS e KS.

Como pode ser observado na Tabela 2.9, o teor de compostos fenólicos, curcuminóides e atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma são menores do que dos materiais iniciais (amidos AS, WS e KS). Os curcuminóides são sensíveis à temperatura e podem ter sido degradados por causa do aquecimento promovido na etapa de elaboração dos filmes (GONZÁLEZ, 2012).

Os filmes de amido de cúrcuma apresentaram redução de compostos fenólicos totais (AS: 67%, WS: 66%, e KS: 74%), curcumina (AS: 73%, WS: 78%, e KS: 66%), demetoxicurcumina (AS: 63%, WS: 58%, e KS: 45%), bisdemetoxicurcumina (AS: 79%, WS: 77%, e KS: 75%), atividade antioxidante por ABTS (AS: 64%, WS: 55%, e KS: 55%) e por DPPH (AS: 73%, WS: 75%, e KS: 69%) quando comparado com os materiais iniciais (amidos AS, WS e KS). Podemos observar que o efeito do aquecimento do processo de elaboração do filme realmente prejudicou esta propriedade ativa dos amidos AS, WS e KS.

Maniglia et al. (2015) observaram também este comportamento de redução do teor de curcuminóides e da atividade antioxidante ao se elaborar filmes com farinha do resíduo de cúrcuma (redução de 79% de curcumina, 91% de demetoxicurcumina, 61% de bisdemetoxicurcumina e 31% de atividade antioxidante em relação ao material inicial).

Os filmes de amido KS apresentaram menor teor de compostos fenólicos, de curcuminóides e de atividade antioxidante do que os filmes de amido de WS e AS seguindo o mesmo comportamento observado nos materiais iniciais. Enquanto que os filmes de amido AS apresentaram maior teor de compostos fenólicos totais, de curcuminóides e de atividade antioxidante do que os filmes de amido de WS e KS.

O resíduo de cúrcuma e os amidos apresentaram maior teor de compostos fenólicos totais do que o obtido por Maniglia & Tapia-Blácido (2016) para o amido de babaçu isolado em moagem alcalina ou em água (0,68 e 0,08 mg GAE / g de material seco, respectivamente).

Tabela 2.9. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) do resíduo de cúrcuma, amidos e filmes elaborados com estes amidos

<i>Materiais</i>		<i>Fenólicos totais</i> (mg GAE/ g material seco)	<i>Curcumina</i> (mg /L)	<i>Demetoxicurcumina</i> (mg /L)	<i>Bisdemetoxicurcumina</i> (mg /L)	<i>AA_{ABTS}</i> (μ M Trolox/ g material seco)	<i>AA_{DPPH}</i> (μ M Trolox/ g material seco)
Resíduo de cúrcuma		7,10 $\pm$ 0,05 ^{aD}	401,75 $\pm$ 4,70 ^D	118,30 $\pm$ 8,10 ^D	171,70 $\pm$ 15,96 ^D	202,74 $\pm$ 7,14 ^C	61,89 $\pm$ 1,57 ^C
AS	Amido	14,10 $\pm$ 0,60 ^{aA}	698,70 $\pm$ 5,10 ^{aA}	333,50 $\pm$ 1,80 ^{aA}	507,60 $\pm$ 4,30 ^{aA}	432,67 $\pm$ 6,51 ^{aA}	114,26 $\pm$ 2,26 ^{aA}
	Filme	4,72 $\pm$ 0,40 ^{bA}	187,83 $\pm$ 3,88 ^{bA}	125,90 $\pm$ 1,29 ^{bA}	105,93 $\pm$ 3,87 ^{bA}	156,75 $\pm$ 2,79 ^{bA}	31,41 $\pm$ 0,65 ^{bA}
WS	Amido	11,30 $\pm$ 0,20 ^{aB}	677,00 $\pm$ 9,10 ^{aB}	267,20 $\pm$ 2,40 ^{aB}	411,90 $\pm$ 7,50 ^{aB}	317,25 $\pm$ 7,54 ^{aB}	88,99 $\pm$ 8,15 ^{aB}
	Filme	3,83 $\pm$ 0,23 ^{bB}	189,69 $\pm$ 4,16 ^{bB}	111,38 $\pm$ 4,40 ^{bB}	96,57 $\pm$ 3,54 ^{bB}	144,06 $\pm$ 4,36 ^{bB}	22,15 $\pm$ 1,60 ^{bB}
KS	Amido	8,90 $\pm$ 0,20 ^{aC}	504,80 $\pm$ 5,35 ^{aC}	144,18 $\pm$ 6,56 ^{aC}	241,30 $\pm$ 3,90 ^{aC}	277,07 $\pm$ 9,72 ^{aC}	59,51 $\pm$ 6,07 ^{aC}
	Filme	2,33 $\pm$ 0,16 ^{bC}	151,75 $\pm$ 7,37 ^{bC}	79,43 $\pm$ 2,64 ^{bC}	60,83 $\pm$ 0,43 ^{bC}	126,30 $\pm$ 1,86 ^{bC}	18,66 $\pm$ 0,59 ^{bC}

Curva padrão para fenólicos totais (ácido gálico) => 45 a 650 mg/L ($y = 0,0002x + 0,2565$, $R^2 = 0,9960$)

Curva padrão para a curcumina => 2,00 a 34,00 mg/L ($y = 7.10^7 x - 12546$, $R^2 = 0,9998$)

Curva padrão para a demetoxicurcumina => 0,40 a 60,80 mg/L ($y = 9.10^7 x + 45744$, $R^2 = 0,9969$)

Curva padrão para a bisdemetoxicurcumina => 0,30 a 24,20 mg/L ($y = 9.10^7 x + 110501$, $R^2 = 0,9920$)

Curva padrão atividade antioxidante ABTS (trolox) => 10 a 2000 μ M ($y = -0,0003x + 0,6949$, $R^2 = 0,9964$)

Curva padrão atividade antioxidante DPPH (trolox) => 0,2 a 15 μ M ($y = -0,0136x + 0,2176$, $R^2 = 0,9973$)

a,b,c: letras minúsculas diferentes entre si indicam diferença significativa entre o amido e o filme produzido por este amido, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B, C, D: letras maiúsculas diferentes entre si indicam diferença significativa entre os amidos e o resíduo de cúrcuma e entre os filmes de amidos, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

3.10 Blendas de amidos de cúrcuma e fécula de mandioca

3.10.1 Aspecto visual, cor e opacidade

A Figura 2.17 apresenta o aspecto visual dos filmes de fécula de mandioca e das blendas elaboradas com os diferentes amidos de cúrcuma com fécula de mandioca (30:70, 50:50 e 70:30).

Figura 2.17. Aspecto visual do filme de fécula de mandioca e das blendas elaboradas com os amidos de cúrcuma (AS, WS e KS) e fécula de mandioca

Nota-se pela Figura 2.17 que o filme de fécula de mandioca é incolor e apresenta alta transparência, facilmente se enxerga o desenho em xadrez embaixo. Conforme vai se aumentando a proporção do amido de cúrcuma, mais as blendas vão diminuindo a transparência e aumentando a cor amarela. Tanto os filmes de fécula de mandioca quanto às blendas de cúrcuma foram fáceis de serem retiradas das placas e não apresentaram fissuras. Os filmes de fécula de mandioca apresentaram maior maleabilidade e conforme foi aumentando o teor de amido de cúrcuma, não importando o tipo de amido (AS, WS e KS) foi perceptível uma diminuição na maleabilidade dos filmes.

A Tabela 2.10 apresenta os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade do filme de fécula de mandioca, das blendas de fécula de mandioca com o amido de cúrcuma (AS, WS e KS) e filmes elaborados com os amidos de cúrcuma.

Tabela 2.10. Parâmetros de cor, diferença de cor (ΔE^*) e opacidade da fécula de mandioca, das blendas e dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma

<i>Amido</i>	<i>Cúrcuma: mandioca</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>ΔE^*</i>	<i>Opacidade</i>
AS	0:100	$95,01 \pm 0,65^a$	$-0,59 \pm 0,12^e$	$1,23 \pm 0,14^e$	$2,05 \pm 0,18^e$	$1,73 \pm 0,12^e$
	30:70	$45,01 \pm 1,10^{bA}$	$7,95 \pm 0,89^{dC}$	$14,83 \pm 1,40^{cC}$	$50,83 \pm 0,45^{cC}$	$15,06 \pm 1,03^{cC}$
	50:50	$42,20 \pm 1,08^{cA}$	$10,85 \pm 0,75^{cC}$	$20,10 \pm 1,05^{bC}$	$60,19 \pm 0,65^{bC}$	$20,01 \pm 0,23^{bC}$
	70:30	$38,12 \pm 1,12^{dA}$	$15,40 \pm 1,26^{bC}$	$25,22 \pm 1,16^{aC}$	$71,10 \pm 0,44^{aC}$	$24,32 \pm 0,33^{cC}$
	100:0 (4 h)	$32,33 \pm 2,05^{eA}$	$19,00 \pm 0,82^{aB}$	$35,00 \pm 0,72^{dA}$	$72,14 \pm 1,85^{dB}$	$29,51 \pm 1,21^{dB}$
WS	0:100	$95,01 \pm 0,65^a$	$-0,59 \pm 0,12^e$	$1,23 \pm 0,14^e$	$2,05 \pm 0,18^e$	$1,73 \pm 0,12^e$
	30:70	$42,21 \pm 1,13^{bB}$	$9,79 \pm 0,54^{dB}$	$23,94 \pm 2,06^{cB}$	$56,74 \pm 0,78^{cB}$	$18,23 \pm 1,12^{cB}$
	50:50	$37,45 \pm 0,81^{cB}$	$12,25 \pm 0,19^{cB}$	$26,28 \pm 1,23^{bB}$	$65,09 \pm 0,56^{bB}$	$22,23 \pm 1,09^{bB}$
	70:30	$35,72 \pm 1,05^{dB}$	$18,43 \pm 1,22^{bB}$	$30,16 \pm 1,02^{aB}$	$75,71 \pm 0,74^{aB}$	$25,23 \pm 0,48^{aB}$
	100:0 (4 h)	$30,00 \pm 0,82^{eA}$	$20,33 \pm 1,25^{aB}$	$34,00 \pm 0,80^{aA}$	$74,29 \pm 0,33^{bB}$	$30,32 \pm 0,83^{bB}$
KS	0:100	$95,01 \pm 0,65^a$	$-0,59 \pm 0,12^e$	$1,23 \pm 0,14^e$	$2,05 \pm 0,18^e$	$1,73 \pm 0,12^e$
	30:70	$37,95 \pm 1,06^{bC}$	$13,30 \pm 0,67^{dA}$	$20,76 \pm 0,87^{dA}$	$60,14 \pm 0,55^{dA}$	$20,23 \pm 0,78^{dA}$
	50:50	$30,76 \pm 1,04^{cC}$	$19,03 \pm 0,39^{cA}$	$22,02 \pm 0,72^{cA}$	$69,87 \pm 0,48^{cA}$	$24,93 \pm 0,77^{cA}$
	70:30	$27,68 \pm 0,97^{dC}$	$23,93 \pm 0,73^{bA}$	$28,27 \pm 1,24^{bA}$	$77,90 \pm 0,56^{bA}$	$28,90 \pm 0,56^{bA}$
	100:0 (4 h)	$21,33 \pm 1,25^{bB}$	$26,00 \pm 0,84^{aA}$	$32,67 \pm 1,70^{bA}$	$82,60 \pm 1,74^{aA}$	$34,21 \pm 1,09^{aA}$

a,b,c,d,e: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filme de fécula de mandioca e o filme e as blendas elaboradas com o mesmo amido de cúrcuma, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes e blendas elaborados com a mesma proporção de cúrcuma: fécula de mandioca, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

O filme de fécula de mandioca apresenta maior luminosidade, maior valor de parâmetro a^* , menor valor de parâmetro b^* , menor valor de diferença de cor e menor opacidade que os filmes de fécula de mandioca elaborados por DE MORAES et al. (2013) (L^* : 90,34, a^* : -0,77, b^* : 1,54, ΔE : 5,10, Opacidade: 2,76%). No entanto, apesar das diferenças nos valores, nota-se que foram próximos, indicando que estes filmes apresentam grande transparência e pouca presença de cor.

Os filmes de fécula apresentaram menor diferença de cor (ΔE^*) e menor opacidade que as blendas produzidas neste trabalho. Conforme fora aumentando a proporção de amido de cúrcuma na elaboração das blendas, independente de ser amido AS, WS ou KS, houve diminuição da luminosidade, aumento da diferença de cor e da opacidade. Os amidos de cúrcuma estão contribuindo com a maior coloração destes materiais e causam um maior bloqueio da passagem de luz. Essa característica pode contribuir para a maior preservação de alimentos por diminuir a passagem de luz que é um agente que acelera as reações de degradação (NESPOLO et al., 2015).

Para todas as blendas, o parâmetro de cor b^* é maior que o a^* , o que indica que há prevalência de tons amarelados nessas blendas. Nota-se que as características dos amidos permaneceram nas propriedades das blendas, pois as blendas elaboradas com o amido AS foram mais luminosas, menos coloridos (menor ΔE) e menos opacos que as blendas elaboradas com WS e KS. E as blendas de amido KS apresentaram menor luminosidade, maior coloração (maior ΔE) e maior opacidade que as blendas AS e WS.

Filmes elaborados com apenas os amidos de cúrcuma apresentaram bem mais presença de cor, menor luminosidade e opacidade. Isso ocorre não só pelo fato de apresentarem 100% de amido de cúrcuma, comparado as blendas com 70% de amido de cúrcuma, mas também ao aquecimento por 4 horas que permite degradar mais os curcuminóides, deixando-os com tons mais avermelhados que contribuem para o maior bloqueio da luz (GONZÁLEZ, 2012).

3.10.2 Propriedades mecânicas

A Tabela 2.11 apresenta as propriedades mecânicas do filme de fécula de mandioca, das blendas de fécula de mandioca com o amido de cúrcuma (AS, WS e KS) e filmes elaborados com os amidos de cúrcuma.

Tabela 2.11. Propriedades mecânicas da fécula de mandioca, das blendas e filmes elaborados com os amidos de cúrcuma

	<i>Cúrcuma: mandioca</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Tensão (MPa)</i>	<i>Elongação (%)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>
AS	0:100	84 ± 14^a	$2,60 \pm 0,12^d$	$50,87 \pm 1,44^a$	$146,63 \pm 4,88^d$
	30:70	80 ± 11^{aA}	$3,15 \pm 0,15^{cB}$	$18,22 \pm 2,06^{bA}$	$175,94 \pm 11,16^{cA}$
	50:50	82 ± 8^{aA}	$3,05 \pm 0,09^{cB}$	$14,83 \pm 2,40^{bA}$	$185,18 \pm 12,75^{bcB}$
	70:30	88 ± 9^{aA}	$3,40 \pm 0,26^{bA}$	$5,10 \pm 1,95^{cA}$	$192,50 \pm 13,30^{bA}$
	100:0 (4 h)	95 ± 7^{aA}	$13,64 \pm 0,86^{aA}$	$2,20 \pm 0,49^{dB}$	$1141,90 \pm 49,15^{aA}$
WS	0:100	84 ± 14^a	$2,60 \pm 0,12^b$	$50,87 \pm 1,44^a$	$146,63 \pm 4,88^b$
	30:70	88 ± 13^{aA}	$2,49 \pm 0,15^{bB}$	$12,16 \pm 1,11^{bB}$	$123,07 \pm 7,59^{cB}$
	50:50	88 ± 11^{aA}	$2,25 \pm 0,29^{bC}$	$10,28 \pm 1,56^{bB}$	$65,20 \pm 8,28^{dB}$
	70:30	90 ± 5^{aA}	$1,79 \pm 0,24^{cC}$	$3,94 \pm 0,66^{cB}$	$64,54 \pm 9,54^{dC}$
	100:0 (4 h)	89 ± 11^{aA}	$9,23 \pm 1,08^{aB}$	$3,31 \pm 0,51^{cA}$	$750,66 \pm 110,19^{aB}$
KS	0:100	84 ± 14^a	$2,60 \pm 0,12^d$	$50,87 \pm 1,44^a$	$146,63 \pm 4,88^d$
	30:70	85 ± 6^{aA}	$3,35 \pm 0,14^{cA}$	$20,76 \pm 3,87^{bA}$	$189,00 \pm 33,96^{cA}$
	50:50	91 ± 13^{aA}	$4,03 \pm 0,49^{bA}$	$12,29 \pm 3,72^{cA}$	$200,85 \pm 49,35^{bcA}$
	70:30	92 ± 7^{aA}	$3,93 \pm 0,33^{bA}$	$6,07 \pm 1,06^{dA}$	$253,28 \pm 33,39^{bA}$
	100:0 (4 h)	101 ± 15^{aA}	$12,39 \pm 1,31^{aA}$	$1,92 \pm 0,27^{eB}$	$1126,34 \pm 135,57^{aA}$

a,,b,c,d: letras minúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes de fécula de mandioca e o filme e as blendas elaboradas com o mesmo amido de cúrcuma, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes e blendas elaborados com a mesma proporção de cúrcuma: fécula de mandioca, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

O filme elaborado com fécula de mandioca apresentou similar resistência e flexibilidade e maior rigidez do que filmes elaborados com a mesma fonte botânica por Belibi et al. (2014) (2,4 MPa, 49,4% e 46,3MPa, respectivamente).

Nota-se pela Tabela 2.11 que não houve diferença significativa entre as espessuras do filme controle e das blendas produzidas, o que indica que a variação nas proporções dos amidos não está influenciando neste parâmetro.

Em relação às proporções, nota-se que ao aumentar a quantidade de amido de cúrcuma WS, houve um decréscimo da resistência e rigidez das blendas em relação ao controle (filmes de fécula de mandioca). Pode-se dizer que a adição do amido de cúrcuma WS não auxiliou na formação da matriz, pois agiu como um composto de carga, apenas se inserindo entre as cadeias da fécula de mandioca, não sofrendo fortes interações. A presença do material de

cúrcuma agiu interrompendo a ligação entre os polímeros da fécula de mandioca, de forma a diminuir a coesividade da matriz, resultando em menor resistência e rigidez nas blendas (MARCILLA; BELTRÁN, 2012). Pode-se observar que conforme aumenta o teor do amido WS, maior é o efeito de redução da tensão e módulo de Young destas blendas. Este comportamento provém, principalmente, da lignina hidrofóbica, que impede a formação de fortes ligações entre os polímeros de amido (GILFILLAN et al., 2012).

Por outro lado, blendas de amido AS e KS apresentaram maior resistência e rigidez que o filme controle, independente da proporção utilizada. O amido AS e KS desempenharam durante a formação da matriz filmogênica com a fécula de mandioca, uma estrutura mais organizada. Estes amidos de cúrcuma foram capazes de interagir com a fécula de mandioca, não apenas interrompendo a ligação entre os polímeros presentes, mas também interagindo com eles. Esse efeito pode ter ocorrido devido ao maior grau de pureza destes amidos, tendo menos componentes para impedir a interação entre os polímeros de amido (GILFILLAN et al., 2012).

As blendas de fécula de mandioca com os amidos de cúrcuma apresentaram menores valores de alongação que o filme controle. Esse comportamento pode ser atribuído aos tipos de interação envolvidos na matriz. O plastificante glicerol ocupa os espaços intermoleculares entre as cadeias de polímeros, reduzindo as forças secundárias entre elas. Estas moléculas alteram a organização tridimensional molecular dos polímeros, reduzindo a energia necessária para o movimento molecular e a formação de ligação de hidrogênio entre as cadeias (VIEIRA et al., 2011a). Os amidos AS, WS e KS apresentaram outros componentes presentes além do amido e estes componentes também podem sofrer interação com o glicerol. Dessa forma, as interações envolvidas na formação da matriz das blendas são muito mais complexas do que as presentes nos filmes de fécula de mandioca. Acredita-se que nas blendas, o glicerol por ter mais sítios para interagir, além do amido, não apenas ocupa os espaços intermoleculares, mas também interage por ligações de hidrogênio com as proteínas, as fibras e os polímeros de amido. Mali; Grossmann & Yamashita (2010) atribuíram o nome antiplastificante às substâncias plastificantes que interagem fortemente com a matriz, diminuindo sua maleabilidade. No caso do amido WS, devido ao menor grau de pureza deste material, notou-se que as blendas apresentaram o maior efeito do glicerol na redução da alongação.

No geral, blendas elaboradas com amidos AS e KS foram mais resistentes, rígidas e alongáveis que blendas de amido WS. No entanto, as blendas foram menos rígidas, menos resistentes e mais flexíveis que os filmes elaborados apenas com os amidos de cúrcuma,

indicando que houve grande contribuição da fécula de mandioca para a característica final do filme. Outro fato foi o tempo de elaboração destes filmes, pode-se afirmar que às quatro horas foram importantes para promover a gelatinização do amido de cúrcuma de forma a cooperar mais com a formação da matriz filmogênica, não atuando apenas como partículas de carga. O tempo de processo de uma hora, apesar de otimizar o processo, pode não ter explorado todo o potencial do amido de cúrcuma. Como se pode ver na Tabela 2.11, filmes de amido puro de cúrcuma apresentam valor muito superior de tensão e módulo de Young, o que pode ser um indício de uma matriz filmogênica mais coesa sendo formada.

3.10.3 Propriedades funcionais

A Tabela 2.12 apresenta as propriedades funcionais das blendas elaboradas com fécula de mandioca e amidos de cúrcuma (AS, WS e KS).

O filme elaborado com fécula de mandioca apresentou maior umidade, maior solubilidade e maior permeabilidade ao vapor de água do que filmes elaborados com a mesma fonte botânica por Belibi et al. (2014) (11,8%, 23%, $3,28 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, respectivamente).

Nota-se que em relação ao controle (filme de fécula de mandioca), a adição de qualquer amido de cúrcuma promoveu um aumento de umidade e de solubilidade. Quanto maior a proporção de amido de cúrcuma nas blendas, independente de ser AS, WS, ou KS, maior a presença de outros componentes hidrofílicos como proteínas e fibras na matriz filmogênica, dando origem a um maior número de interações com moléculas de água tornando este material mais hidrofílico (PELISSARI et al., 2013b).

Tabela 2.12. Propriedades funcionais da fécula de mandioca, das blendas e filmes elaborados com os amidos de cúrcuma

<i>Material</i>	<i>Cúrcuma: mandioca</i>	<i>Umidade (%)</i>	<i>Solubilidade (%)</i>	<i>PVA</i>	<i>AC (°)</i>
AS	0:100	$15,24 \pm 0,31^d$	$25,18 \pm 1,05^d$	$4,48 \pm 0,16^e$	62 ± 4^a
	30:70	$17,08 \pm 0,58^{bcB}$	$46,17 \pm 0,49^{bB}$	$9,03 \pm 0,30^{cB}$	63 ± 5^{aA}
	50:50	$17,98 \pm 0,12^{abB}$	$52,78 \pm 2,33^{aA}$	$9,90 \pm 0,18^{bB}$	62 ± 3^{aA}
	70:30	$17,76 \pm 0,40^{aB}$	$52,39 \pm 2,72^{aB}$	$11,24 \pm 0,19^{aB}$	60 ± 5^{aA}
	100:0 (4 h)	$15,17 \pm 0,53^{dB}$	$33,66 \pm 1,05^{cB}$	$6,49 \pm 0,49^{dA}$	41 ± 5^{bA}
WS	0:100	$15,24 \pm 0,31^d$	$25,18 \pm 1,05^c$	$4,48 \pm 0,16^d$	62 ± 4^a
	30:70	$18,07 \pm 0,27^{bA}$	$55,61 \pm 0,88^{aA}$	$13,72 \pm 0,12^{cA}$	48 ± 3^{bB}
	50:50	$19,52 \pm 0,63^{aA}$	$55,30 \pm 0,69^{aA}$	$15,27 \pm 0,13^{bA}$	45 ± 4^{bB}
	70:30	$19,48 \pm 0,21^{aA}$	$56,05 \pm 0,93^{aA}$	$20,45 \pm 0,18^{aA}$	46 ± 4^{bB}
	100:0 (4 h)	$17,27 \pm 0,23^{cA}$	$37,96 \pm 0,84^{bA}$	$3,57 \pm 0,51^{dB}$	31 ± 4^{cB}
KS	0:100	$15,24 \pm 0,31^c$	$25,18 \pm 1,05^c$	$4,48 \pm 0,16^d$	62 ± 4^a
	30:70	$17,07 \pm 0,12^{bB}$	$42,51 \pm 0,52^{bB}$	$9,06 \pm 0,26^{cB}$	65 ± 4^{aA}
	50:50	$18,23 \pm 0,11^{aB}$	$53,12 \pm 0,36^{aA}$	$9,59 \pm 0,14^{bB}$	60 ± 3^{aA}
	70:30	$18,26 \pm 0,75^{aB}$	$52,93 \pm 1,30^{aB}$	$10,89 \pm 0,23^{aB}$	59 ± 4^{aA}
	100:0 (4 h)	$15,62 \pm 0,04^{cB}$	$27,86 \pm 1,50^{cC}$	$4,59 \pm 0,75^{dA}$	40 ± 3^{bA}

PVA: Permeabilidade ao vapor de água ($\cdot 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$); AA: ângulo de contato.

a,b,c,d: letras minúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes de fécula de mandioca e o filme e as blendas elaboradas com o mesmo amido de cúrcuma, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes e blendas elaborados com a mesma proporção de cúrcuma: fécula de mandioca, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

O amido de cúrcuma WS gerou blendas com maior umidade e solubilidade que os demais amidos KS e AS. O menor grau de pureza deste amido, com maior presença, principalmente de fibras, torna estas blendas com mais presença de sítios de interação com a água (WURZBURG, 1986b).

O menor grau de pureza dos amidos de cúrcuma influenciou também na permeabilidade ao vapor de água (PVA), uma vez que a estrutura fica menos homogênea e forma poros, permitindo mais caminhos para a difusão de água que o filme controle. Nota-se também que o aumento da fração de amido de cúrcuma nas blendas atuou aumentando a permeabilidade de vapor de água destes materiais, independente do tipo de amido. Um

aumento na uniformidade da microestrutura do filme implica em diminuição na PVA (MARTIN-POLO; MAUGUIN; VOILLEY, 1992). Blendas de amido WS foram mais permeáveis que as elaboradas com amido KS e AS, devido principalmente ao menor grau de pureza do amido WS. Comportamento semelhante foi observado por Daudt et al. (2016) que estudaram filmes de amido ($3,11 \times 10^{-10}$ g / m.s.Pa) e farelo ($3,75 \times 10^{-10}$ g / m.s.Pa) de pinhão e Dias et al. (2010) que estudaram filmes de amido ($0,5 \times 10^{-10}$ g / m.s.Pa) e farelo ($1,1 \times 10^{-10}$ g / m.s.Pa) de arroz.

Em relação ao ângulo de contato, tanto o filme de fécula de mandioca quanto as blendas apresentaram superfície hidrofílica devido os ângulos de contato serem menores que 90° (SHIRTCLIFFE et al., 2010). Confirmando o comportamento encontrado nos parâmetros de umidade e solubilidade, pode-se notar também pelos resultados de ângulo de contato, que as blendas elaboradas com amido WS são mais hidrofílicas, por apresentarem menores ângulos de contato que as demais blendas e o filme de fécula de mandioca. O amido WS contribui fortemente para o aumento do caráter hidrofílico deste material. Por outro lado, blendas elaboradas com os amidos AS e KS não desempenharam mudanças no valor de ângulo de contato em relação ao filme controle.

Os filmes elaborados apenas com os amidos de cúrcuma AS, WS e KS, apresentaram menor valor de umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água do que as blendas produzidas. Conforme mencionado nas propriedades mecânicas, o tempo de processo de quatro horas permitiu uma melhor gelatinização do amido de cúrcuma, explorando mais as propriedades deste material de forma que a estrutura tridimensional da matriz foi mais bem formada, com mais interações entre os polímeros de amido e melhor inserção das fibras na matriz. Dessa forma, há menos sítios de ligação com a água, devido a fibras e proteínas estarem interagindo bem com os polímeros de amido. A melhor incorporação das fibras, proteínas e lipídeos na matriz diminui os poros, de forma a resultar em filmes com menor permeabilidade ao vapor de água (MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2009).

3.10.4 Propriedades ativas

A Tabela 2.13 apresenta o teor de fenólicos totais, teor de curcuminóides e a atividade antioxidante (AA) por ABTS e DPPH dos filmes e das blendas.

Tabela 2.13. Teor de fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) dos filmes e blendas de fécula de mandioca e amidos de cúrcuma

<i>Amido</i>	<i>Cúrcuma: mandioca</i>	<i>Fenólicos totais (mg GAE/ g material seco)</i>	<i>Curcumina (mg /L)</i>	<i>Demetoxicurcumina (mg /L)</i>	<i>Bisdemetoxicurcumina (mg /L)</i>	<i>AA_{ABTS} (μM Trolox/ g material seco)</i>	<i>AA_{DPPH} (μM Trolox/ g material seco)</i>
AS	0:100	0	0	0	0	0	0
	30:70	$0,87 \pm 0,18^{dA}$	$61,97 \pm 5,40^{dA}$	$38,07 \pm 1,28^{cA}$	$37,35 \pm 1,28^{dA}$	$52,53 \pm 2,05^{dA}$	$11,90 \pm 0,59^{dA}$
	50:50	$1,80 \pm 0,21^{cA}$	$121,01 \pm 0,38^{cA}$	$87,27 \pm 6,40^{bA}$	$86,55 \pm 16,40^{cA}$	$89,72 \pm 4,45^{cA}$	$16,63 \pm 0,53^{cA}$
	70:30	$3,74 \pm 0,05^{bA}$	$161,43 \pm 7,69^{bA}$	$122,88 \pm 2,64^{aA}$	$122,16 \pm 2,64^{aA}$	$121,14 \pm 2,35^{bA}$	$27,64 \pm 1,57^{bA}$
	100:0 (4 h)	$4,72 \pm 0,40^{aA}$	$187,83 \pm 3,88^{aA}$	$125,90 \pm 1,29^{aA}$	$105,93 \pm 3,87^{bA}$	$156,75 \pm 2,79^{aA}$	$31,41 \pm 0,65^{aA}$
WS	0:100	0	0	0	0	0	0
	30:70	$0,85 \pm 0,09^{dA}$	$57,43 \pm 3,48^{dB}$	$11,18 \pm 1,40^{cB}$	$10,46 \pm 1,58^{cB}$	$51,05 \pm 2,92^{dA}$	$9,65 \pm 0,44^{cB}$
	50:50	$1,82 \pm 0,02^{cA}$	$119,54 \pm 5,34^{cA}$	$73,70 \pm 4,92^{bB}$	$72,98 \pm 3,70^{bB}$	$82,85 \pm 5,51^{cA}$	$14,09 \pm 0,89^{bB}$
	70:30	$3,35 \pm 0,09^{bB}$	$166,90 \pm 9,20^{bA}$	$107,50 \pm 2,90^{aB}$	$102,90 \pm 1,22^{aB}$	$117,78 \pm 3,32^{bA}$	$20,61 \pm 2,31^{aB}$
	100:0 (4 h)	$3,83 \pm 0,23^{aB}$	$189,69 \pm 4,16^{aA}$	$111,38 \pm 4,40^{aB}$	$96,57 \pm 3,54^{aA}$	$144,06 \pm 4,36^{aA}$	$22,15 \pm 1,60^{aB}$
KS	0:100	0	0	0	0	0	0
	30:70	$0,53 \pm 0,07^{dB}$	$38,21 \pm 0,38^{dC}$	$6,09 \pm 0,86^{cC}$	$5,37 \pm 0,86^{cC}$	$33,01 \pm 0,44^{dB}$	$7,27 \pm 0,38^{cC}$
	50:50	$1,56 \pm 0,07^{cB}$	$101,87 \pm 0,25^{cB}$	$61,44 \pm 4,67^{bC}$	$60,72 \pm 4,72^{bC}$	$59,59 \pm 1,15^{cB}$	$14,71 \pm 0,51^{bB}$
	70:30	$1,82 \pm 0,08^{bC}$	$129,10 \pm 7,60^{bB}$	$83,60 \pm 4,26^{aC}$	$86,79 \pm 2,90^{aC}$	$100,04 \pm 3,14^{bB}$	$17,25 \pm 0,84^{aB}$
	100:0 (4 h)	$2,33 \pm 0,16^{aC}$	$151,75 \pm 7,37^{aB}$	$79,43 \pm 2,64^{aC}$	$60,83 \pm 0,43^{bC}$	$126,30 \pm 1,86^{aB}$	$18,66 \pm 0,59^{aC}$

a,b,c,d: letras minúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes de fécula de mandioca e o filme e as blendas elaboradas com o mesmo amido de cúrcuma, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B, C: letras maiúsculas diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes e blendas elaborados com a mesma proporção de cúrcuma: fécula de mandioca, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Os filmes de fécula de mandioca não apresentaram fenólicos presentes e nem a presença de nenhuma outra substância antioxidante. Os amidos de cúrcuma, ao contrário da fécula de mandioca, apresentaram compostos fenólicos de forma a trazer a propriedades antioxidantes as blendas.

Para todas as blendas, comprovou-se que conforme fora aumentando a proporção do amido de cúrcuma, independente do tipo (AS, WS ou KS), fora também aumentando o teor de compostos fenólicos, do teor de curcuminóides e da atividade antioxidante pelos dois métodos (ABTS ou DPPH).

Comparando proporcionalmente o teor de compostos fenólicos totais dos filmes de amido de cúrcuma que apresentam 100% deste amido em relação às blendas com 70% deste material, nota-se que as 4 horas utilizadas para produzir os filmes de cúrcuma não afetaram o teor de compostos fenólicos totais mais que a uma hora empregada para fazer as blendas. Em relação à curcumina também houve este comportamento, no entanto, em relação à demetoxicurcumina não houve diferença estatística entre os filmes de amido de cúrcuma com as blendas com 70% deste material. E no caso da bisdemetoxicurcumina, os filmes de amido de cúrcuma apresentaram menor teor deste curcuminóide comparado com as blendas com 70% deste material. Portanto, pode-se dizer que o maior intervalo de aquecimento (4 h) não prejudicou o teor de curcumina, no entanto prejudicou o teor de demetoxicurcumina e mais ainda o teor de bisdemetoxicurcumina. De acordo com Han et al. (2008), a curcumina apresenta dois grupos metoxila (OCH_3), a demetoxicurcumina apenas um, e a bisdesmetoxicurcumina nenhum (Figura 2.18). De acordo com esses autores, a presença da metoxila aumenta a estabilidade do fenólico, o que foi comprovado com estudos de estabilidade, pois a curcumina foi o curcuminóide mais estável e a bisdemetoxicurcumina o menos estável.

Figura 2.18. Estrutura dos curcuminóides: curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina

Em relação a atividade antioxidante, tanto pelo método ABTS quanto pelo método DPPH, os filmes de amidos de cúrcuma apresentaram maiores valores do que as blendas elaboradas com 70% destes amidos. Pois, os filmes de amidos de cúrcuma apresentaram maior teor de curcumina, teor similar de demetoxicurcumina e menor teor de bisdemetoxicurcumina que as blendas com 70% destes amidos. Pode-se observar que a curcumina é o curcuminóide que mais contribui com a atividade antioxidante.

Conforme já mencionado, o método de DPPH avalia apenas a atividade antioxidante de materiais de natureza hidrofílica, já no método ABTS, tem-se a avaliação de materiais de natureza hidrofílica e lipofílica (DASTMALCHI et al., 2011). Nota-se novamente que os valores de atividade antioxidante pelo método ABTS foram superiores aos obtidos pelo método DPPH, o que indica uma grande contribuição de compostos lipofílicos na atividade antioxidante, como no caso os curcuminóides que possuem essa natureza. Apesar da menor contribuição dos compostos hidrofílicos, o método DPPH nos informa que há outros componentes presentes neste material além dos curcuminóides com essa propriedade ativa.

Comparando as blendas, nota-se que as produzidas com o amido KS apresentaram menores valores de teor de compostos fenólicos, de curcuminóides e de atividade antioxidante. Não houve diferença significativa no teor de compostos fenólicos totais e nem no teor de curcumina entre as blendas produzidas com os amidos AS e WS de cúrcuma. No

caso dos curcuminóides mais sensíveis, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina, as blendas elaboradas com o amido WS apresentaram menores teores que as blendas de AS. Isso também refletiu na atividade antioxidante, pois tanto no método ABTS quanto no DPPH, nota-se que as blendas produzidas com o amido WS de cúrcuma apresentaram menores valores que as blendas com o amido WS. Conforme fora mencionado para os amidos, a presença de ácido ascórbico pode ter aumentado a estabilidade dos curcuminóides, conforme apontado por Oetari et al. (1996).

3.10.5 Microscopia eletrônica de varredura das blendas

As Figuras 2.19 a 2.20 apresentam as microscopias eletrônicas do filme de fécula de mandioca e das blendas elaboradas com a fécula de mandioca e com os amidos de cúrcuma (AS, WS e KS) em diferentes proporções (30:70, 50:50 e 70:30). Nesta figura estão sendo apresentadas micrografias da área transversal (500 x) e da superfície de secagem (250 x).

Figura 2.19. Microscopia eletrônica de varredura do filme de fécula de mandioca

Vista transversal

Vista da superfície

Figura 2.20. Microscopia eletrônica de varredura das blendas com amido de cúrcuma AS

30:70

50:50

70:30

Vista transversal

Vista da superfície

Figura 2.21. Microscopia eletrônica de varredura das blendas de amido de cúrcuma WS

30:70

50:50

70:30

Vista transversal

Vista da superfície

Figura 2.22. Microscopia eletrônica de varredura das blendas de amido de cúrcuma KS

Pode se ver na Figura 2.19 que o filme de fécula de mandioca apresenta superfície bem regular, homogênea, sem pontos de acumulação. Na porção transversal, pode-se observar que o material é bem maciço, com estrutura bem sólida.

Por outro lado, notam-se nas Figuras 2.20, 2.21 e 2.22, blendas com estrutura bem irregular, com presença de poros e aglomerados, com regiões mais densas e regiões mais fraturadas. Estas irregularidades podem ter ocorrido devido os amidos de cúrcuma não serem tão puros, possuindo a presença de mais de uma macromolécula na matriz polimérica (amido, proteínas e fibras). Isso torna a estrutura menos coesa e organizada do que em filmes

elaborados somente com um polímero, como no caso do amido. Maniglia et al. (2014) e Dias et al. (2011) também observaram irregularidades semelhantes ao trabalharem com filmes de farelo de cúrcuma e de farelo de arroz que são blendas naturais. Yang & Paulson (2000) também observaram essas irregularidades em blendas de ácido graxo com gelana.

Na vista transversal das blendas, pode-se observar uma estrutura não homogênea com algumas regiões mais densas e outras regiões contendo fissuras. Conforme mencionado, este tipo de estrutura resultou das diferentes interações que ocorrem na matriz filmogênica, principalmente devido à presença de fibra lignocelulósica (MANIGLIA et al., 2014).

As irregularidades observadas nas microestruturas aumentam conforme se aumentou o teor de amido de cúrcuma, independente do tipo (AS, WS ou KS). Como pode se observar a maior complexidade na composição das blendas, trouxe maior formação de poros, o que resulta nos maiores valores de permeabilidade ao vapor de água que a estrutura sólida do filme de fécula de (Tabela 2.12).

4. Conclusão

O resíduo da extração do pigmento de cúrcuma se apresentou com uma matéria-prima interessante para a obtenção de amido. A aplicação dos diferentes métodos para isolamento deste polímero (moagem em meio ácido -AS, com água -WS e em meio alcalino -KS) influenciou fortemente na composição química, propriedades funcionais e bioativas dos materiais finais. Os amidos obtidos apresentaram diferença em relação à pureza, rendimento, composição e morfologia. Amido WS apresentou menor grau de pureza, e maior teor amilose. Amido AS e KS apresentaram partículas mais aglomeradas que o amido WS. O amido AS apresentou maior teor de fenólicos totais, maior teor de curcuminóides, maior atividade antioxidante maior poder de inchamento e solubilidade a 95 °C. O amido KS apresentou maior cristalinidade. Os amidos KS e AS apresentaram menor degradação térmica do que o amido WS. Os filmes de amido de cúrcuma apresentaram diferenças nas suas propriedades finais devido as diferentes características de cada amido. Filmes elaborados com amido WS apresentaram maior flexibilidade, menor resistência e rigidez, maior solubilidade e hidrofiliabilidade. Filmes de amido KS apresentaram menor luminosidade, maior diferença de cor e maior opacidade. Os filmes elaborados com estes amidos continuaram apresentando compostos fenólicos, com persistente presença de atividade antioxidante, apesar do decréscimo nesta propriedade devido ao aquecimento durante a elaboração dos filmes. Os filmes de amido KS apresentaram menor teor de compostos fenólicos, menor teor de curcuminóides e menor atividade antioxidante.

As blendas elaboradas com os amidos de cúrcuma e com a fécula de mandioca possibilitaram a elaboração de materiais com menor tempo de preparo. Com apenas uma hora foi possível produzir as blendas, não sendo mais necessárias às quatro horas. A adição de fécula de mandioca para a elaboração das blendas de cúrcuma:mandioca diminuiu a resistência mecânica, rigidez, mas aumentou a elongação, solubilidade e PVA quando comparado com os filmes de amido de cúrcuma. Blendas de amido WS são menos rígidas, resistentes e flexíveis, mais solúveis e permeáveis ao vapor de água que as blendas de amido AS e KS. Conforme se aumentou a proporção de amidos de cúrcuma nas blendas, maior foi a presença de compostos fenólicos, resultando em maior atividade antioxidante nestes materiais. Avaliando as micrografias das blendas, observou-se que as blendas apresentaram estrutura irregular, com a presença de poros, ao contrário do filme de fécula de mandioca que apresentou estrutura bem densa.

Enfim, este trabalho possibilitou obter três amidos diferentes a partir de um único resíduo e assim formar três diferentes filmes e a possibilidade de formação de diferentes blendas. Dessa forma, pode-se obter a partir de um resíduo a elaboração de diferentes materiais, cada um com sua propriedade particular, ampliando a área de aplicação.

5. Referências

- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9–16, 2014.
- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HEQUET, E. Fourier transform infrared spectroscopic approach to the study of the secondary cell wall development in cotton fiber. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 309–320, 2010.
- AGAMA-ACEVEDO, E. et al. Starch isolation and partial characterization of commercial cooking and dessert banana cultivars growing in Mexico. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 3–4, p. 337–344, 2014.
- AGUDO, J. et al. A Low-Cost Real Color Picker Based on Arduino. **Sensors**, v. 14, n. 7, p. 11943–11956, 7 jul. 2014.
- ALLINGER, N. L. Química Orgânica. **Guanabara Dois, Rio de Janeiro**, v. 3, n. 4, p. 6, 1976.
- ÁLZATE CARVAJAL, E. N.; QUINTERO CASTAÑO, V. D.; LUCAS AGUIRRE, J. C. Determination of compositional and thermal properties of flour and starch of chachafruto (*Erytina Edulis Triana Ex Micheli*). **Revista Temas Agrarios**, v. 18, n. 2, p. 21–35, 2013.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. Elaboração e caracterização de biofilmes de farinha de biri (*Canna indica* L.). **Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos (UNICAMP)**, p. 159, 2009.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Physical-chemical, thermal, and functional properties of achira (*Canna indica* L.) flour and starch from different geographical origin. **Starch - Stärke**, v. 64, n. 5, p. 348–358, maio 2012.

- AOAC. METHOD 920.151 E 923.03. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of official Analytical Chemists, 16th, Washington., 1997.**
- AOAC. METHOD 926.86. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of Official Analytical Chemists, 18 th, Gaithersburg, Maryland, 2005.**
- AOAC. METHOD 971.09. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of Official Analytical Chemists, Chapter 49, Gaithersburg, Maryland, v. II, 1995.**
- ARAÚJO, E. C. E. Estado da Arte e Potencial do Babaçu para a Agroenergia. p. 12, 2008.
- ARAÚJO, J. Química de alimentos: teoria e prática. In: **Química de alimentos: teoria e prática.** [s.l.] UFV, 2004.
- ASTM STANDARD D644-99. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In: **Annual book of ASTM Standards.** American Society fo Testing and Materials: Philadelphia, 1999.
- ASTM STANDARD D882-09. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: **Annual book of ASTM Standards.** West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.
- ASTM STANDARD E 96 -95. Standard test method for water vapor transmission of materials. In: **Annual book of ASTM Standards.** American Society fo Testing and Materials: Philadelphia, 1995.
- ATKINS, P. W.; DE PAULA, J. Atkins, Físico-Química, trad. **EC da Silva, MJE de M. Cardoso e OE Barcia, LTC, Rio de, v. 2, 2012.**
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. **Fundamentals of molecular spectroscopy.** [s.l.] McGraw-Hill London, 1972.
- BELIBI, P. C. et al. A comparative study of some properties of cassava and tree cassava starch films. **Physics Procedia**, v. 55, p. 220–226, 2014.
- BELLO-PÉREZ, L. A. et al. Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: a novel starch for application in food industry. **Starch-Stärke**, v. 58, n. 6, p. 283–291, 2006.
- BEMILLER, J. N.; WHISTLER, R. L. **Starch: chemistry and technology.** [s.l.] Academic Press, 2009.
- BHAWANA et al. Curcumin Nanoparticles: Preparation, Characterization, and Antimicrobial Study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 5, p. 2056–2061, 9 mar. 2011.
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study of thermal degradation of sugar cane bagasse. **Journal of Analytical and applied pyrolysis**, v. 38, n. 1, p. 61–73, 1996.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911–917, 1959.
- BRAGA, M. E. M.; MORESCHI, S. R. M.; MEIRELES, M. A. A. Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingiber officinale* R. starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 340–346, 2006.
- CAEL, S. J.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 29, n. 1, p. 123–134, jul. 1973.
- CHEETHAM, N. W. H.; TAO, L. Variation in crystalline type with amylose content in maize starch granules: an X-ray powder diffraction study. **Carbohydrate polymers**, v. 36, n. 4, p. 277–284, 1998.
- CHEN, Z. et al. Characteristics and kinetic study on pyrolysis of five lignocellulosic biomass via thermogravimetric analysis. **Bioresource technology**, v. 192, p. 441–450, 2015.
- CORAL, D. F. et al. Determination of the gelatinization temperature of starch presented in maize flours. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 167, n. 1, p. 12057, 2009.
- CORREIA, P. R.; NUNES, M. C.; BEIRÃO-DA-COSTA, M. L. The effect of starch isolation

- method on physical and functional properties of Portuguese nut starches. II. *Q. rotundifolia* Lam. and *Q. suber* Lam. acorns starches. **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 1, p. 448–455, 2013.
- CRUZ, R.; CIACCO, C. F. Fabricação de amido e sua utilização. **Série: Tecnologia Agroindustrial**, 1982.
- DASTMALCHI, K. et al. Edible neotropical blueberries: antioxidant and compositional fingerprint analysis. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 7, p. 3020–3026, 2011.
- DAUDT, R. M. et al. Comparative study on properties of edible films based on pin a (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.
- DE MORAES, J. O. et al. Scale-up of the production of cassava starch based films using tape-casting. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 4, p. 800–808, dez. 2013.
- DELVILLE, J. et al. Solid state photocrosslinked starch based films: a new family of homogeneous modified starches. **Carbohydrate polymers**, v. 49, n. 1, p. 71–81, 2002.
- DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. DA. Starch granules structure and its regards with physicochemical properties. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945–954, 2009.
- DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, mar. 2010.
- DIAS, A. B. et al. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 535–542, 2011.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Metodologia Científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela caputra do radical livre ABTS. **Comunicado Científico**, p. 4, 2007.
- ESTRADA-LEÓN, R. J. et al. The effect of isolation method on properties of parota (*Enterolobium cyclocarpum*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 57, p. 1–9, 2016.
- FABIAN, H.; SCHULTZ, C. P. Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Peptide and Protein Analysis. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- FERRI, J. M.; FENOLLAR, O.; BALART, R. The effect of maleinized linseed oil (MLO) on mechanical performance of poly (lactic acid) -thermoplastic starch (PLA-TPS) blends. v. 147, p. 60–68, 2016.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid addition to improve barrier properties of edible starch-based films and coatings. **Journal of food science**, v. 65, n. 6, p. 941–944, 2000.
- GARCÍA, N. L. et al. Physico - Mechanical Properties of Biodegradable Starch Nanocomposites. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 294, n. 3, p. 169–177, 2009.
- GÁSPÁR, M.; KÁLMÁN, G.; RÉCZEY, K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 7, p. 1135–1139, 2007.
- GILFILLAN, W. N. et al. Preparation and characterisation of composites from starch and sugar cane fibre. **Industrial Crops and Products**, v. 40, p. 45–54, nov. 2012.
- GODBILLOT, L. et al. Analysis of water binding in starch plasticized films. **Food Chemistry**, v. 96, n. 3, p. 380–386, 2006.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- GONZÁLEZ, N. D. L. Secagem convectiva de papel reciclado com incorporação de corantes

- naturais. 2012.
- GOUVEIA, E. R. et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009.
- GUIMARÃES, C. P.; LANFER-MARQUEZ, U. M. Estimativa do teor de fenilalanina em sopas desidratadas instantâneas: importância do nitrogênio de origem não-protéica. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 3, set. 2005.
- GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology. **Hamilton, R.J., Bhati, A (eds), Elsevier, Oxford Pergamon Press.**, v. 1, 2013.
- HAGENIMANA, A.; PU, P.; DING, X. Study on thermal and rheological properties of native rice starches and their corresponding mixtures. **Food Research International**, v. 38, n. 3, p. 257–266, abr. 2005.
- HAN, G. et al. Study on stability of curcumine, demethoxycurcumin and bisdemethoxycurcumin. **China Journal of Chinese materia medica**, v. 33, n. 22, p. 2611–2614, 2008.
- HILLIS, W. E.; SWAIN, T. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. II.—The analysis of tissues of the Victoria plum tree. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, n. 2, p. 135–144, 1959.
- HOOVER, R.; VASANTHAN, T. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of cereal, legume, and tuber starches. **Carbohydrate Research**, v. 252, p. 33–53, 1994.
- HUNTERLAB. User's Manual. **Manual Version 1.5.**, 1997.
- JIN, H. et al. Effects of different drying methods on textural properties of nanocellulose aerogels. **Proceedings of 17th International Conference on Composite Materials**, p. 27–31, 2009.
- JOHNSON, C. E. et al. Comparative assessment of total phenolic content in selected medicinal plants. **Nigerian journal of natural products and medicine**, v. 12, p. 40, 2008.
- JULIANO, B. O. A simplified assay for milled-rice amylose. **Cereal Science Today**, v. 16, p. 334–340, 1971.
- KACURAKOVA, M. et al. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate polymers**, v. 43, n. 2, p. 195–203, 2000.
- KARIM, A. A. et al. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (*Metroxylon sagu*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 6, p. 1044–1053, 2008.
- KEBELMANN, K. et al. Intermediate pyrolysis and product identification by TGA and Py-GC/MS of green microalgae and their extracted protein and lipid components. **Biomass and bioenergy**, v. 49, p. 38–48, 2013.
- KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 14, p. 3912–3918, 2002.
- KOLEV, T. M. et al. DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 102, n. 6, p. 1069–1079, 2005.
- KOWSALYA, R.; KRISHNAVENI, M. Extraction and antibacterial studies of curcumin. **Journal of Pure and Applied Microbiology**, v. 5, n. 1, p. 31, 2011.
- LAI, S. et al. A thin transition film formed by plasma exposure contributes to the germanium surface hydrophilicity. **Journal of Semiconductors**, v. 37, n. 9, p. 93004, set. 2016.
- LI, J.-Y.; YEH, A.-I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 3, p. 141–148, 2001.

- LI, M. et al. Structural characterization of alkaline hydrogen peroxide pretreated grasses exhibiting diverse lignin phenotypes. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1, 2012.
- LI, X.; FRANKE, A. A. Fast HPLC–ECD analysis of ascorbic acid, dehydroascorbic acid and uric acid. **Journal of Chromatography B**, v. 877, n. 10, p. 853–856, 2009.
- LIMBERGER, V. M. et al. Modificação química e física do amido de quirera de arroz para aproveitamento na indústria de alimentos. **Química Nova**, v. 31, n. 1, p. 84–88, 2008.
- LIN, L. et al. Comparative structure of starches from high-amylose maize inbred lines and their hybrids. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 19–28, 2016.
- LORDÊLO, M. et al. Compostos fenólicos, carotenóides e atividade antioxidante em produtos vegetais Phenolic compounds, carotenoids and antioxidant activity in plant products. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 3, p. 669–682, 2010.
- MA, X. et al. Fabrication and characterization of citric acid-modified starch nanoparticles/plasticized-starch composites. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 11, p. 3314–3320, 2008.
- MACHADO, A. E. H. et al. Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical. **Chemosphere**, v. 40, n. 1, p. 115–124, 2000.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Seminário: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.
- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.
- MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, maio 2014.
- MANIGLIA, B. C. et al. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1187e1195, 2015.
- MANIGLIA, B. C.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Isolation and characterization of starch from babassu mesocarp. **Food Hydrocolloids**, v. 55, p. 47–55, 2016.
- MARCOLINO, V. A. et al. Interaction of Curcumin and Bixin with β -Cyclodextrin: Complexation Methods, Stability, and Applications in Food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 7, p. 3348–3357, 13 abr. 2011.
- MARTIN-POLO, M.; MAUGUIN, C.; VOILLEY, A. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. 1. Influence of the film preparation technique. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 40, n. 3, p. 407–412, 1992.
- MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. Guía de estudio**. Cali, CIAT: CIAT, 1989.
- MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 220–227, 2012.
- MOHAN, P. R. K. et al. Water soluble complexes of curcumin with cyclodextrins: Characterization by FT-Raman spectroscopy. **Vibrational Spectroscopy**, v. 62, p. 77–84, set. 2012.
- MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of cellulose fibers addition on the mechanical properties and water vapor barrier of starch-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 5, p. 1328–1333, jul. 2009.
- NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and

- crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.
- NESPOLO, C. R. et al. Práticas em tecnologia de alimentos. **Artmed. Porto Alegre**, p. 205, 2015.
- NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074–9082, 2002.
- OETARI, S. et al. Effects of curcumin on cytochrome P450 and glutathione S-transferase activities in rat liver. **Biochemical pharmacology**, v. 51, n. 1, p. 39–45, 12 jan. 1996.
- OH, S. Y. et al. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 3, p. 417–428, 2005.
- OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 2, p. 225–230, 2008.
- OSORIO-TOBÓN, J. F. et al. Extraction of curcuminoids from deflavored turmeric (*Curcuma longa* L.) using pressurized liquids: Process integration and economic evaluation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 167–174, 2014.
- PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, n. 1, p. 1, 2010.
- PELISSARI, F. M. et al. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch - Stärke**, v. 64, n. 5, p. 382–391, maio 2012.
- PELISSARI, F. M. et al. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and Technology**, v. 52, n. 1, p. 1–11, jun. 2013.
- PEREIRA, A. S.; STRINGHETA, P. C. Considerações sobre a cultura e processamento do açafrão. **Horticultura Brasileira**, v. 16, n. 2, p. 102–105, 1998.
- PEREIRA, B. L. C. et al. Estudo da degradação térmica da madeira de Eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, v. 37, n. 3, p. 567–576, jun. 2013.
- RUSIG, O.; MARTINS, M. C. Efeito da temperatura, do pH e da luz sobre extratos de oleorresina de cúrcuma (*Curcuma longa* L.) e curcumina. **Revista Brasileira de Corantes Naturais, Viçosa**, v. 1, n. 1, p. 158–164, 1992.
- SALAS-VALERO, L. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Biofilms based on canihua flour (*Chenopodium Pallidicaule*): Design and characterization. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 14–21, 2015.
- SALIBA, E. DE O. S. et al. Ligninas: métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência rural**, v. 31, n. 5, p. 917–928, 2001.
- SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in colloid and interface science**, v. 161, n. 1, p. 124–138, 2010.
- SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; WENYUAN, G. Use of X-ray diffractometry (XRD) for identification of *Fritillaria* according to geographical origin. **American Journal of Biochemistry and Biotechnology**, v. 1, n. 4, p. 207–211, 2005.
- SHUJUN, W.; JIUGAO, Y.; JINGLIN, Y. Preparation and characterization of compatible thermoplastic starch/polyethylene blends. **Polymer Degradation and Stability**, v. 87, n. 3, p. 395–401, 2005.
- SINGH, J. B. Futures Market in the Management of Price Risks in Indian Agriculture. 2004.
- SOARES, R. M. D. Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.). 2003.
- SOBRAL, P. J. DO A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, v. 8, n. 1, p. 60–67, 1999.
- SOBRAL, P. J. DO A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin

- based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 15, n. 4, p. 423–432, 2001.
- SUN, J. X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 331–339, 2004.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. et al. Contribution of the starch, protein, and lipid fractions to the physical, thermal, and structural properties of amaranth (*Amaranthus caudatus*) flour films. **Journal of Food Science**, v. 72, n. 5, p. E293–E300, 2007.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Filmes à base de derivados do amaranto para uso em alimentos. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos. Universidade de Campinas - UNICAMP. p. 351, 2006.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1731–1738, 2011.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. DO A.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 392–400, 2013.
- TAPPI. T222 OM-22. Acid - insoluble lignin in wood and pulp. **Technical Association of Pulp and Paper Industry**, 2002.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.
- TORRES, B. B.; MARZZOCO, A. Bioquímica básica. **Rio de Janeiro: Guanabara Koohan**, 2007.
- TUKOMANE, T. et al. Preparation and Characterization of Annealed-Enzymatically Hydrolyzed Tapioca Starch and the Utilization in Tableting. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 1, p. 33–45, 2007.
- VALLVERDÚ-QUERALT, A. et al. Characterization of the phenolic and antioxidant profiles of selected culinary herbs and spices: caraway, turmeric, dill, marjoram and nutmeg. **Food Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 189–195, 2015.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, 2011.
- WAKTE, P. S. et al. Optimization of microwave, ultra-sonic and supercritical carbon dioxide assisted extraction techniques for curcumin from *Curcuma longa*. **Separation and purification technology**, v. 79, n. 1, p. 50–55, 2011.
- WANG, S.; COPELAND, L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: A review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 55, n. 8, p. 1081–1097, 2015.
- WANG, Y.-J.; WANG, L. Physicochemical properties of common and waxy corn starches oxidized by different levels of sodium hypochlorite. **Carbohydrate polymers**, v. 52, n. 3, p. 207–217, 2003.
- WURZBURG, O. B. Modified starches-properties and uses. **CRC Press Inc., Boca Raton, FL.**, p. 277, 1986.
- YADAV, D.; KUMAR, N. Nanonization of curcumin by antisolvent precipitation: Process development, characterization, freeze drying and stability performance. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 477, n. 1–2, p. 564–577, 2014.
- YANG, H. et al. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. **Fuel**, v. 86, n. 12, p. 1781–1788, 2007.
- YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. **Food Research International**, v. 33, n. 7, p. 571–578, 2000.

**Capítulo 3. EFEITO DO TRATAMENTO MECÂNICO E QUÍMICO
SOBRE A CAPACIDADE FILMOGÊNICA DO RESÍDUO DA
EXTRAÇÃO DO PIGMENTO DE CÚRCUMA**

1. Apresentação

Diante da composição complexa do resíduo de cúrcuma, este capítulo aborda um estudo sobre o efeito do tratamento mecânico e químico do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma sobre sua capacidade filmogênica. Foram avaliados os tratamentos mecânicos com moagem em moinho de bolas (2 e 24 h, 5 ou 15 Hz) e em moinho criogênico (10 e 20 min). Os materiais moídos foram caracterizados em função de suas composições centesimais, diâmetros de partícula e microestruturas. Notou-se que nas condições com moinho de bolas (24 h e 5 Hz) obteve-se menor diâmetro de partícula ($D_{80} = 0,265$ mm), sendo o material escolhido para os tratamentos químicos posteriores. Foram avaliados 12 tipos de tratamentos químicos, compostos por uma parte inicial de tratamento alcalino (1, 4 e 8 h) seguido de branqueamento (solução de clorito de sódio ou peróxido de hidrogênio a temperatura ambiente ou a 45 °C). Os materiais tratados foram caracterizados com base a sua composição química, cor, atividade antioxidante, quantificação de compostos fenólicos totais e de curcuminóides, DRX, MEV e FTIR. Filmes foram elaborados a partir destes materiais por método *casting*. Foram testados processos de elaboração de filmes de 1, 2, 3 e 4 h de aquecimento, no entanto apenas dois materiais tiveram capacidade filmogênica, sendo ainda exigidas 4 horas de aquecimento. Os materiais que tiveram essa capacidade filmogênica foram: B1 => tratamento alcalino de 4 h seguido de 4 h de branqueamento com NaClO_2 (temperatura ambiente) e B2 => tratamento alcalino de 4 h seguido de 4 h de branqueamento com H_2O_2 (temperatura ambiente). Os filmes foram caracterizados em base a suas propriedades mecânicas, ópticas, atividade antioxidante, ângulo de contato, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água, DRX e MEV. Para efeito de comparação entre as vias para obtenção de material de cúrcuma com capacidade filmogênica, foram confrontadas em uma tabela, as propriedades dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma e com o resíduo tratado B1. Foi feita uma análise por microscopia de força atômica para comparar a integridade da matriz através da avaliação da rugosidade dos filmes elaborados com amido de cúrcuma obtido por moagem alcalina e com o material cúrcuma tratado quimicamente (B1).

2. Materiais e Métodos

2.1 Matérias primas

O resíduo da extração do pigmento de cúrcuma foi fornecido pela empresa Firace (Paraná, Brasil). Os reagentes: hidróxido de sódio, peróxido de hidrogênio P.A e cloreto de hidroxilamina foram adquiridos pela Dinâmica – Química Contemporânea (São Paulo, Brasil). O glicerol, clorito de sódio e sulfato de magnésio heptahidratado foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). O radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) e o ABTS (2,2'-azinobis (3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico)) foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasi). Os padrões curcumina, demetoxicurcumina, e bisdemetoxicurcumina foram obtidos pela Fluka Analytical (98%) (Suíça).

2.2 Tratamentos aplicados ao resíduo de cúrcuma

2.2.1 Tratamento mecânico

O objetivo do tratamento mecânico foi reduzir o diâmetro de partícula do resíduo de cúrcuma, de forma a aumentar a área superficial deste material para melhorar a ação dos tratamentos químicos neste resíduo. Foram avaliados 6 tipos de tratamentos mecânicos do resíduo de cúrcuma (Figura 3.1). Quatro tipos foram produzidos através de moinho de bolas (MLW, modelo KM1, Alemanha), envolvendo variações na frequência (5 e 15 Hz) e no tempo de duração (2 e 24 h) da moagem. Os outros 2 tipos de tratamentos mecânicos elaborados foram feitos em moinho criogênico (MA775, Marconi, Brasil) variando o tempo de moagem (10 e 20 min).

Figura 3.1. Tratamentos mecânicos realizados no resíduo de cúrcuma

2.2.2 Tratamento químico

Os tratamentos químicos envolveram: tratamento alcalino e branqueamento/designificação de acordo com a metodologia de Campos et al. (2013), com algumas modificações relacionadas à redução das concentrações dos reagentes, do tempo e temperatura de reação. Estas modificações foram realizadas com base em tornar os tratamentos mais brandos do que os aplicados para a obtenção de nanofibras, para não prejudicar o amido de cúrcuma presente que será utilizado como o biopolímero para a formação da matriz dos filmes.

- **Tratamento Alcalino**

Para o tratamento alcalino, a amostra moída (20 g) foi dispersa em solução de hidróxido de sódio 2,5% (400 mL) com posterior agitação utilizando o shaker (SL222, Solab, Brasil) durante 1, 4 ou 8 h à temperatura ambiente. Posteriormente, a suspensão foi centrifugada em centrífuga Quimis (Q222RM, Brasil) a 1500 rpm por 10 min, 10 °C. Depois o material foi lavado e centrifugado, nas mesmas condições, até pH 7.

- ***Branqueamento/deslignificação***

Método 1: o material obtido na etapa anterior foi disperso em solução de 3,3% de clorito de sódio – NaClO_2 com 0,7% de ácido acético (350 mL). Esse procedimento foi realizado com auxílio de agitador magnético em béquer encamisado à temperatura ambiente ou a 45 °C por 4 h. A suspensão foi centrifugada em centrífuga Quimis (Q222RM, Brasil) a 1500 rpm por 10 min, 10 °C. O material foi lavado e centrifugado, nas mesmas condições, até pH 7. Em seguida foi feita a secagem deste material em estufa a 40 °C (Q314M, QUIMIS).

Método 2: Após o tratamento alcalino, o material foi disperso em solução de 4% de peróxido de hidrogênio – H_2O_2 , 2% de NaOH e 0,3% de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (agente estabilizante do peróxido de hidrogênio) (350 mL). Esse procedimento também foi realizado com auxílio de agitador magnético em béquer encamisado à temperatura ambiente ou a 45 °C por 4 h. O material foi lavado e centrifugado, nas mesmas condições, até pH 7. Em seguida foi feita a secagem deste material em estufa a 40 °C (Q314M, QUIMIS).

Pré-testes

Foi avaliada a capacidade filmogênica dos resíduos de cúrcuma após o tratamento mecânico e químico. Os filmes foram preparados testando diferentes tempos de aquecimento: 1, 2, 3 ou 4 h.

Inicialmente, a capacidade filmogênica foi testada para os materiais que passaram apenas pelo tratamento mecânico, apenas pelo tratamento alcalino e apenas pelo branqueamento, porém estes materiais não foram efetivos na formação de filmes.

Dessa forma, foram sugeridos 12 tipos de combinações dos tratamentos, envolvendo uma sequência de tratamento alcalino e branqueamento (Figura 3.2), que tiveram a sua capacidade filmogênica avaliadas.

Figura 3.2. Tratamentos químicos (alcalino e branqueamento/deslignificação) aplicados no resíduo de cúrcuma

2.3 Caracterização das matérias primas e dos filmes

2.3.1 Caracterização do resíduo de cúrcuma antes e após os tratamentos

Foram caracterizadas as composições centesimais do resíduo de cúrcuma, dos materiais moídos e dos materiais que passaram pelos tratamentos químicos e foram efetivos na formação dos filmes.

Foram determinados os teores de umidade, cinzas, proteínas, fibras, amido e amilose para o resíduo de cúrcuma antes e após os tratamentos. A umidade e cinzas foram determinadas pela metodologia AOAC (1997). As proteínas foram determinadas pela metodologia da AOAC (2005). Para a determinação de proteínas foi usado um fator de conversão de 6,25. O conteúdo de lipídeos foi determinado de acordo com a metodologia de

Bligh & Dyer (1959). O conteúdo de hemicelulose foi determinado por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (High Performance/Pressure Liquid Chromatography - HPLC), de acordo com a metodologia descrita por Gouveia et al. (2009). A quantidade de celulose foi determinada conforme metodologia adaptada por Sun et al. (2004). O teor de lignina Klason foi determinado usando a metodologia TAPPI Standard T222 om-22 (TAPPI. T222 OM-22, 2002). O amido foi calculado por diferença (amido (%) = 100 – (Celulose (%) + Hemicelulose (%) + Lignina (%) + Cinzas (%) + Lipídeos (%) + Proteínas (%)). Amilose foi determinada pelo método colorimétrico de iodo, de acordo com a metodologia proposta por Juliano (1971) e adaptada por Martínez & Cuevas (1989). As metodologias estão descritas no Capítulo 2. As análises foram realizadas em triplicata.

2.3.2 Cor

A cor do resíduo de cúrcuma não tratado e daquele submetido a tratamento mecânico e químico foram determinadas segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil (MiniScan XE (Hunterlab - Riston, Virgínia, EUA) como descrito no Capítulo 2.

2.3.3 Quantificação do teor de carbonila

A determinação do teor de carbonila foi realizada conforme método descrito por Smith (1967) com modificações. Amostras de 4 g de resíduo de cúrcuma tratado e não tratado foram dispersas em 100 mL de água deionizada. As dispersões foram aquecidas em banho de água fervente por 4 horas com agitação constante. As amostras foram resfriadas a 40 °C, ajustou-se o pH para 3,2 e adicionou-se 15 mL de solução de cloreto de hidroxilamina (25 g de cloridrato de hidroxilamina diluídos em 100 mL de solução de NaOH (0,5 M) e em seguida ajustou-se o volume para 500 mL com água deionizada). A seguir, as amostras foram seladas com parafilme e levadas à estufa a 38 °C. Após 4 h, procedeu-se a titulação com ácido clorídrico 0,1 N até pH 3,2. O teor de carbonila foi expresso em quantidade de grupos carbonila por 100 unidades de glicose (CO/100GU) e calculado através da Equação 3.1.

$$CO/100GU = \frac{(V_{pb} - V_{am}) \times F \times 0,028 \times 100}{\text{Peso da amostra (b.s)}} \quad (3.1)$$

Sendo: V_{pb} : volume de HCl gasto na titulação da prova em branco (mL); V_{am} : volume de HCl gasto na titulação da amostra (mL); F = normalidade do HCl.

2.3.4 Quantificação do teor de grupos carboxila

O teor de carboxila foi determinado segundo método descrito por Parovuori et al. (1995). Amostras de 5 g de resíduo de cúrcuma tratado e não tratado foram dispersas em 25 mL de água deionizada. Procedeu-se a agitação por 30 min, em seguida centrifugou-se a dispersão. O resíduo foi lavado com água deionizada e transferido para um béquer. A seguir, adicionou-se 300 mL de água deionizada e aqueceu-se a dispersão em banho de água fervente com agitação contínua por 4 h. Com as amostras ainda quentes e sob agitação efetuou-se a titulação com hidróxido de sódio 0,01 N até pH 8,2. O teor de carboxila foi expresso em quantidade de grupos carboxila em relação a 100 unidades de glicose (COOH/100GU) e calculado através da Equação 3.2.

$$COOH/100GU = \frac{(V_{am} - V_{pb}) \times F \times 0,045 \times 100}{Peso da amostra (b.s.)} \quad (3.2)$$

Sendo: V_{pb} : volume de NaOH gasto na titulação da prova em branco (mL); V_{am} : volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL); F: normalidade do NaOH.

2.3.5 Classificação granulométrica dos materiais

A classificação do tamanho das partículas do resíduo de cúrcuma que passaram por moagem foi determinada pelo método de peneiramento com auxílio de um agitador eletromagnético de peneiras (Bertel, Brasil): tamanhos 28, 48, 100, 150, 200, 270 mesh (padrão Tyler), além da base (fundo). As massas retidas em cada peneira foram pesadas e expressas em porcentagem de fração retida, da qual se pode obter a porcentagem de fração passante. Construiu-se a curva granulométrica (%fração passante x diâmetro (mm)) para medir a finura do material e obter o D_{80} , que consiste no diâmetro em que 80% das partículas possuem diâmetros iguais ou inferiores a este. A Figura 3.3 apresenta um exemplo de gráfico (%Fração passante x diâmetro), com a representação do D_{80} presente no gráfico.

Figura 3.3. Exemplo de curva granulométrica para um determinado material que passou por moagem

2.3.6 Quantificação de compostos fenólicos totais e teor de curcuminóides

Os compostos fenólicos totais do resíduo de cúrcuma tratado e não tratado, e dos filmes foram determinados pelo método colorimétrico Folin-Ciocalteu, de acordo com a metodologia proposta por Hillis & Swain (1959), enquanto que o teor de curcuminóides destes materiais foi determinado segundo a metodologia de Martins; Cerqueira & Vicente (2012) utilizando o HPLC. Métodos descritos detalhadamente no Capítulo 2 (item 2.6).

2.3.7 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do resíduo de cúrcuma tratado e não tratado e dos filmes foi determinada segundo o método DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) seguindo a metodologia de Martins; Cerqueira; Vicente (2012) e o método ABTS (2,2'-azinobis(3-etilbenzoatiazolina-6-ácido sulfônico) segundo a metodologia da EMBRAPA (2007). Ambos os métodos foram utilizados devido à diferença da solubilidade dos compostos presentes, visto que no método ABTS pode-se avaliar aqueles que são de natureza lipofílica e hidrofílica, e no DPPH apenas compostos hidrofílicos (DASTMALCHI et al., 2011). Métodos descritos detalhadamente no Capítulo 2 (item 2.7).

2.3.8 Elaboração dos filmes

Filmes foram elaborados com o resíduo de cúrcuma tratado e não tratado utilizando o método *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). A partir de uma suspensão de farinha 5% (m/m) em água deionizada, a qual foi homogeneizada por 10 minutos em Ultra-Turrax (Dispersor Extratur®, QUIMIS, Brasil). Em seguida, a suspensão foi aquecida a 85 °C sob agitação magnética (IKA® C-MAG HS7-Marconi) por 4 horas, aplicando-se ciclos de homogeneização (10 minutos a 12000 rpm) a cada 1 h em Ultra-Turrax. Após as 4 horas de aquecimento, adicionou-se o plastificante (glicerol: 20, 25, 30 ou 35 g/ 100 g de farinha) e aqueceu-se por mais 20 minutos. Em seguida, a solução passou pelo banho de ultrassom (Ultracleaner 1400, Uniquer - Brasil) por 10 minutos para a retirada de bolhas. Posteriormente, adicionou-se a solução nas placas de acrílico (gramatura de 0,15 g/m²), em seguida foi realizada a secagem durante 12 h a 35 °C e 45% UR em uma estufa (BOD modelo SL 200-364, marca SOLAB® (Piracicaba – Brasil)). Os filmes secos foram cortados em moldes e acondicionados em dessecadores a 58% UR (solução saturada de NaBr) e temperatura ambiente.

2.3.9 Propriedades mecânicas e funcionais dos filmes

Os métodos empregados para avaliar as propriedades dos filmes: espessura, opacidade, propriedades mecânicas, propriedades funcionais (umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, molhabilidade dos filmes) estão descritos no Capítulo 2.

A **espessura** dos filmes pré-condicionados (58% UR, 25 °C) foi avaliada através da espessura média resultante de 10 medições em posições aleatórias usando um micrômetro digital ZaaS- Precision de ponta plana (com resolução de 1 µm).

A **opacidade** foi determinada segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil Miniscan XE (Hunterlab).

O **teste mecânico** de tração dos filmes foi realizado em um Texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument) empregando-se o software do equipamento “Texture Expert” versão 1.22. As análises foram realizadas em quintuplicata. A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM STANDARD D882-09 (2009).

O teor de **umidade** dos filmes foi determinado segundo a técnica da ASTM D644-94 (2004). As amostras foram colocadas em pesa filtros e levadas à estufa (Quimis, Q314M292, Brasil) a 105 °C por 24 horas.

A **solubilidade** em água foi calculada como a porcentagem de matéria seca do filme solubilizado após imersão durante 24 horas em água a 25 ± 2 °C (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992) como descrito por Tapia-Blácido; Sobral; Menegalli (2011).

O teste de **permeabilidade ao vapor de água** (PVA) foi realizado utilizando o método padrão ASTM E96-95 modificado (ASTM STANDARD E 96 -95, 1995).

A **molhabilidade** foi determinada por medições de ângulo de contato utilizando o equipamento OCA -20 Dataphysics (OCA 20, Dataphysics, Alemanha).

Todas as análises, exceto a mecânica, foram realizadas em triplicata.

2.3.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O resíduo de cúrcuma, os materiais moídos, os materiais tratados quimicamente e os filmes foram mantidos em dessecador com sílica gel por sete dias. Os filmes foram fraturados após imersão de nitrogênio líquido para análise da sua morfologia transversal. As amostras secas foram colocadas em suportes de alumínio e cobertas com ouro por meio de pulverização catódica (Sputter Coater, SCD050). Empregou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca ZEISS modelo EVO-50, sob voltagem de aceleração de 20 kV para a análise das amostras.

2.3.11 Microscopia de força atômica (AFM)

As análises de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram realizadas no equipamento SPM-9600, da Shimadzu, operando no modo tapping (ponteira faz contato intermitente com a amostra), à temperatura ambiente e a uma velocidade de varredura reduzida para melhorar a qualidade da imagem obtida. Para a análise foram utilizadas pontas de silício da Nanosensors, tipo PPP-NCHR. O suporte para deposição da amostra foi a mica, visando minimizar a interferência da rugosidade do substrato na análise da amostra.

2.3.12 Difração de raios-X (DRX)

As farinhas de cúrcuma tratada e não tratada e os filmes preparados com estes materiais foram cortados em pequenos pedaços (10 mm^2) e desidratados em dessecador com sílica gel ($\sim 0\%$ UR) por 7 dias. A análise foi feita com as amostras fixadas em suporte de alumínio e analisadas à temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro de raios-X Siemens (Siemens, modelo D5005, Baden-Württemberg, Alemanha), operando com filtro monocromático, radiação $K\alpha$ de cobre, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, sendo a velocidade de varredura de $0,02^\circ$ por segundo, com ângulo 2θ variando de 2° a 50° (2θ). O

índice de cristalinidade (%) dos materiais foi quantitativamente estimado como a razão entre a área cristalina para a área total do difratograma, seguindo o método de Nara & Komiya (1983) e usando o software *Origin 8.1* (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

2.3.13 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho das matérias-primas e dos filmes foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21 (Kyoto, Japan) com transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada (ATR). As análises foram realizadas nas seguintes condições: região de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , com 20 varreduras.

2.3.14 Análise estatística dos resultados

Uma análise de variância (ANOVA) e o teste de Tukey de comparações múltiplas com um nível de significância de 5% foram realizados usando o software *Statistica* 12.0 para comparação das características das matérias primas e das propriedades dos filmes.

3. Resultados e Discussão

3.1. Tratamento mecânico do resíduo de cúrcuma

3.1.1 Composição química

Inicialmente, foi realizado o tratamento mecânico do resíduo de cúrcuma a fim de se obter um material com menor diâmetro para garantir uma melhor atuação dos tratamentos posteriores. Na Tabela 3.1 estão apresentados os resultados obtidos da composição do resíduo de cúrcuma e dos materiais moídos.

Tabela 3.1. Composição do resíduo de cúrcuma e dos materiais obtidos após o tratamento mecânico (g/100 g amostra)

<i>Amostra</i>	<i>Umidade*</i>	<i>Lipídeo</i>	<i>Proteína</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Celulose</i>	<i>Hemicelulose</i>	<i>Lignina Insolúvel</i>	<i>Lignina Solúvel</i>	<i>Amido</i>
<i>Resíduo de cúrcuma</i>	11,33 ± 0,19 ^a	4,93 ± 0,21 ^a	4,17 ± 0,18 ^a	5,76 ± 0,12 ^c	8,27±0,05 ^a	5,90 ± 0,40 ^a	5,58 ± 0,84 ^a	1,55±0,06 ^a	63,84±0,98 ^a
<i>TMB_2 h_5 Hz</i>	9,59 ± 0,42 ^c	4,03 ± 0,47 ^a	3,81 ± 0,21 ^a	6,60 ± 0,15 ^b	8,22±0,15 ^a	5,41± 0,38 ^a	6,31±0,89 ^a	1,87±0,04 ^a	63,75±0,90 ^a
<i>TMB_2 h_15 Hz</i>	10,11 ± 0,37 ^{bc}	4,53 ± 0,51 ^a	3,87 ± 0,33 ^a	6,55 ± 0,04 ^b	8,23±0,26 ^a	5,73 ± 0,36 ^a	6,16±0,55 ^a	1,55±0,20 ^a	63,38±0,81 ^a
<i>TMB_24 h_5 Hz</i>	9,26 ± 0,52 ^c	4,68 ± 0,79 ^a	4,00 ± 0,19 ^a	6,56 ± 0,20 ^b	8,24±0,15 ^a	5,94 ± 0,45 ^a	6,28±0,83 ^a	1,81±0,14 ^a	62,49±1,27 ^a
<i>TMB_24 h_15 Hz</i>	10,07 ± 0,51 ^{bc}	4,97 ± 0,30 ^a	3,88 ± 0,65 ^a	6,50 ± 0,08 ^b	8,41±0,28 ^a	5,57 ± 0,45 ^a	6,37±0,43 ^a	1,76±0,17 ^a	62,54±0,75 ^a
<i>TMC_10 min</i>	10,56 ± 0,21 ^{ab}	4,39 ± 0,81 ^a	3,74 ± 0,22 ^a	7,15 ± 0,08 ^a	8,17±0,83 ^a	5,98 ± 0,72 ^a	6,71±0,31 ^a	1,66±0,20 ^a	62,20±1,27 ^a
<i>TMC_20 min</i>	10,53 ± 0,11 ^{ab}	4,60 ± 0,62 ^a	3,72 ± 0,15 ^a	7,13 ± 0,07 ^a	8,28±0,10 ^a	5,90 ± 0,44 ^a	6,52±0,47 ^a	1,59±0,20 ^a	62,26±0,88 ^a

* g/100 g amostra úmida

a,b,c: Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença estatística significativa entre os materiais (Tukey, $p < 0,05$).

TMB: resíduo com tratamento mecânico com moinho de bola (2 ou 24 h e 5 ou 15 Hz). TMC: resíduo com tratamento mecânico com moinho criogênico (10 ou 20 min).

Na Tabela 3.1 pode-se observar que a umidade dos materiais moídos apresenta-se ligeiramente menor que da amostra inicial, isso se deve ao fato de que este processo pode apresentar um pequeno aquecimento devido ao atrito da bola (moinho de bola) ou das barras (moinho criogênico) sobre as partículas. Por outro lado, a moagem não afetou teor de lipídeo e de proteína dos materiais moídos quando comparado com o material inicial. Entretanto, a moagem aumentou o teor de cinzas do resíduo de cúrcuma. Este aumento no teor de cinzas pode ser devido ao atrito das partículas com os equipamentos de moagem que sofrem desgaste promovendo a liberação de metais que fazem parte de sua constituição. Pode-se notar também que o conteúdo lignocelulósico destes materiais não se alterou com as moagens, pois não houve diferença estatisticamente significativa para o teor de celulose, hemicelulose e lignina entre o material inicial e os moídos. O tratamento mecânico não alterou significativamente a composição, pois em geral, os materiais apresentaram em torno de 60% de amido, apresentando grande potencial para o desenvolvimento de filmes biodegradáveis.

3.1.2 Classificação do tamanho das partículas e microestrutura dos materiais

A Tabela 3.2 apresenta a classificação do tamanho das partículas do resíduo de cúrcuma e dos materiais moídos por moinho de bolas e criogênico.

Segundo esta tabela, as amostras moídas apresentaram mais partículas com diâmetros menores que 0,300 mm (48 mesh) que o resíduo de cúrcuma não moído. Na peneira de 48 mesh, cerca de 54% das partículas do resíduo de cúrcuma passaram por essa peneira, enquanto que para as amostras moídas, houve uma maior fração passante (67 a 99%).

Foram construídos gráficos de % fração passante *versus* diâmetro de partícula (mm) para cada amostra e a partir dos gráficos puderam ser obtidos os valores de D_{80} (diâmetro, do qual, 80% das partículas possuem diâmetros iguais ou inferiores a este). Na Tabela 3.3, podem-se verificar os valores de D_{80} do resíduo de cúrcuma e das amostras moídas.

Tabela 3.2. % Fração passante do resíduo de cúrcuma e dos materiais moídos por moinho de bolas e criogênico

<i>Tyler (mesh)</i>	<i>Abertura (mm)</i>	<i>Resíduo de cúrcuma</i>	<i>TMB_2 h_5 Hz</i>	<i>TMB_2 h_15 Hz</i>	<i>TMB_24 h_5 Hz</i>	<i>TMB_24 h_15 Hz</i>	<i>TMC_10 min</i>	<i>TMC_20 min</i>
28	0,600	98,7577±0,0103	98,7957±0,0246	98,5170±0,0019	99,9772±0,0011	99,8535±0,0078	99,8414±0,0035	99,9730±0,0003
48	0,300	54,5206±0,2494	67,0074±0,1434	84,0993±0,1357	99,1101±0,0832	80,8606±0,0298	83,2798±0,1080	85,4800±0,1783
100	0,150	4,8880±0,2090	17,8438±0,0875	20,1109±0,0065	70,8843±0,0822	37,4186±0,0022	48,6045±0,1311	48,8630±0,0088
150	0,106	2,3142±0,0269	12,5359±0,0352	14,2416±0,0200	54,9514±0,0979	28,3169±0,0886	38,2515±0,0105	36,5470±0,1199
200	0,075	1,0999±0,0115	8,3743±0,0157	9,4697±0,0315	15,4477±0,1703	8,5398±0,0244	8,9040±0,1008	13,9840±0,3712
270	0,053	0,6590±0,0034	2,6219±0,1447	3,0146±0,0752	2,2183±0,1352	1,5008±0,1095	0,7539±0,0322	0,7250±0,1320
Panela	0	0	0	0	0	0	0	0

TMB: resíduo com tratamento mecânico com moinho de bola (2 ou 24 h e 5 ou 15 Hz). TMC: resíduo com tratamento mecânico com moinho criogênico (10 ou 20 min).

Tabela 3.3. Valores de D₈₀ (mm) do resíduo de cúrcuma e das amostras moídas

<i>Amostra</i>	<i>D₈₀ (mm)</i>
<i>Resíduo de cúrcuma</i>	0,685 ± 0,007 ^a
<i>TMB_2 h_5 Hz</i>	0,555 ± 0,007 ^b
<i>TMB_2 h_15 Hz</i>	0,565 ± 0,007 ^b
<i>TMB_24 h_5 Hz</i>	0,265 ± 0,007 ^f
<i>TMB_24 h_15 Hz</i>	0,445 ± 0,007 ^c
<i>TMC_10 min</i>	0,405 ± 0,007 ^d
<i>TMC_20 min</i>	0,375 ± 0,007 ^e

a - f: Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença estatística significativa entre os materiais (Tukey, $p < 0,05$). TMB: resíduo com tratamento mecânico com moinho de bola (2 ou 24 h e 5 ou 15 Hz). TMC: resíduo com tratamento mecânico com moinho criogênico (10 ou 20 min).

Pode-se confirmar pela Tabela 3.3, que o processo de moagem usando moinho de bolas ou criogênico foi efetivo, visto que todas as amostras moídas apresentaram menores valores de D₈₀ que o material inicial. Quando comparado o tipo de moagem, observa-se que o moinho de bolas foi o mais efetivo na redução de tamanho das partículas quando usado baixa frequência (5 Hz) e tempos maiores (24 h), Este material apresentou o menor diâmetro de partícula e menor valor D₈₀ (0,265 mm) quando comparado com as outras condições de moagem. Para a moagem em moinho criogênico, o maior tempo de moagem (20 min) permitiu reduzir mais o tamanho das partículas, no entanto não foi tão efetivo como no moinho de bolas a 5 Hz e 24 h.

Finalmente, como a amostra TMB_24h_5Hz apresentou o menor valor de D₈₀, então apresenta a maior área de superfície, sendo a escolhida para os tratamentos posteriores. A redução do tamanho dos materiais acarreta em aumento da área superficial, graças ao aumento significativo da quantidade de átomos superficiais quando comparado com o volume total da partícula, alterando assim, sua reatividade química (MARTINEZ & ALVES, 2013).

Na Figura 3.4 estão apresentadas as micrografias eletrônicas de varredura das amostras do resíduo de cúrcuma e das amostras moídas.

Figura 3.4. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de resíduo de cúrcuma antes e após a moagem

Resíduo de cúrcuma

TMB_2h_5Hz

TMB_24h_5Hz

TMB_2h_15Hz

TMB_24h_15Hz

TMC_10min

TMC_10min

Na Figura 3.4, pode-se notar também que o resíduo de cúrcuma apresenta partículas de maior tamanho que as amostras que passaram por moagem. Nota-se também que a amostra TMB_24h_5Hz apresentou partículas mais homogêneas e com menor diâmetro, o que condiz com os resultados obtidos para os valores de D_{80} .

3.2 Tratamento químico

A Figura 3.5 apresenta os filmes elaborados a partir do resíduo de cúrcuma sem tratamento e com os 12 tratamentos propostos. Avaliando a Figura 3.5 nota-se que o resíduo de cúrcuma não apresentou capacidade filmogênica, pois o filme não apresentou uma matriz contínua. E dentre os 12 tratamentos químicos promovidos na amostra TMB_24h_5Hz, apenas 2 apresentaram capacidade filmogênica. Estes tratamentos que foram efetivos na formação dos filmes foram nomeados como:

- **B1** => tratamento mecânico (moinho de bolas – 24 h e 5 Hz) + tratamento alcalino (4 h) + branqueamento com clorito de sódio (Método 1 à temperatura ambiente).
- **B2** => tratamento mecânico (moinho de bolas – 24 h e 5 Hz) + tratamento alcalino (4 h) + branqueamento com peróxido de hidrogênio (Método 2 à temperatura ambiente).

Estes tratamentos também foram aplicados ao resíduo de cúrcuma não moído a fim de avaliar o efeito da redução do tamanho de partícula na atuação dos tratamentos químicos. Apenas o tratamento da amostra B1 foi efetivo na formação de filmes. Esta amostra foi nomeada como:

- **T1** => resíduo de cúrcuma não moído submetido a tratamento alcalino (4 h) + branqueamento com clorito de sódio (Método 1 à temperatura ambiente).

Dessa forma, este capítulo focou no estudo destes três materiais produzidos a partir do resíduo de cúrcuma: T1, B1 e B2.

Figura 3.5. Aspecto visual dos filmes elaborados com resíduo de cúrcuma sem e com os tratamentos propostos

Resíduo de cúrcuma			
TA Branq.	1 h	4 h	8 h
NaClO_2 T_{ambiente}
NaClO_2 $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$
H_2O_2 T_{ambiente}
H_2O_2 $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$

TA: tratamento alcalino, Branq.: branqueamento.

3.2.1 Aspecto visual e cor

A Figura 3.6 apresenta o aspecto visual das amostras: resíduo de cúrcuma, TMB_24h_5Hz e os materiais tratados quimicamente B1, B2 e T1.

Figura 3.6. Aspecto visual das amostras: resíduo de cúrcuma, TMB_24h_5Hz e os materiais tratados quimicamente B1, B2 e T1

Nota-se que o resíduo de cúrcuma e o material moído (TMB_24h_5Hz) apresentaram coloração laranja-amarelada que pode ser atribuída à presença de curcuminóides, os quais fornecem esta cor característica (BRAGA; MORESCHI; MEIRELES, 2006; KOWSALYA; KRISHNAVENI, 2011; WAKTE et al., 2011). No entanto, os materiais submetidos a tratamento químico (B1, B2 e T1) apresentaram uma coloração menos intensa.

A Tabela 3.4 apresenta os parâmetros e diferença de cor (ΔE) do resíduo de cúrcuma, TMB_24h_5Hz e dos materiais tratados quimicamente B1, B2 e T1.

Tabela 3.4. Parâmetros e diferença de cor (ΔE^*) do resíduo de cúrcuma, TMB_24h_5Hz e dos materiais tratados quimicamente B1, B2 e T1

<i>Métodos</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>ΔE^*</i>
Resíduo de cúrcuma	43,95±0,05 ^d	13,95±0,14 ^a	51,99±0,25 ^a	72,33±0,20 ^a
TMB_24h_5Hz	44,00±1,12 ^d	11,17±0,87 ^b	47,34±0,78 ^b	68,57±0,12 ^b
T1	63,82±0,24 ^c	7,15±0,33 ^c	22,17±1,14 ^c	37,04±0,65 ^c
B1	67,10±0,75 ^b	6,91±0,92 ^c	20,95±0,55 ^d	34,47±0,68 ^d
B2	65,12±0,63 ^a	8,55±0,82 ^c	22,17±0,84 ^c	36,37±0,11 ^c

a,b,c,d: letras diferentes entre si, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os materiais, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Todos os materiais apresentaram o parâmetro b^* maior do que o parâmetro a^* , o que indica que há predomínio da tonalidade amarela nesses materiais (confirmada pelo aspecto visual). Por outro lado, também se observa que há maior presença de tons amarelos (b^*) no resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz, do que nos materiais tratados quimicamente. A luminosidade dos materiais tratados quimicamente (T1, B1 e B2) é maior que do resíduo de cúrcuma e do material moído. Isto pode ser devido à remoção de grupos cromóforos presentes neste material, principalmente nos curcuminóides e na lignina que contribuem com a maior presença de cor neste material. Segundo Araújo (2004), o tratamento alcalino pode causar reações de degradação dos curcuminóides e segundo Andrade-Mahecha (2012), o branqueamento causa a diminuição de cor nos materiais tratados quimicamente por causar a remoção de grupos cromógenos responsáveis pela cor marrom-castanha do material lignocelulósico. Os mais importantes grupos cromógenos entre os radicais das moléculas da lignina são as carbonilas conjugadas, as duplas ligações e a combinação destes (IPT/SENAI, 1988).

Em relação a diferença de cor (ΔE), que leva em consideração todos os parâmetros de cor (L^* , a^* , b^*), nota-se que os materiais tratados quimicamente (B1, B2 e T1) apresentaram menor valor de ΔE do que o resíduo de cúrcuma moído e não moído. O material B1 apresentou menor diferença de cor que os materiais B2 e T1.

3.2.2 Composição química dos materiais tratados quimicamente

O resíduo de cúrcuma moído e não moído, os materiais B1, B2 e T1 foram caracterizados em função a sua composição química, cujos resultados estão apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.5. Composição química e rendimento das amostras do resíduo de cúrcuma, do resíduo moído e dos materiais quimicamente tratados (B1, B2 e T2) (g /100 g amostra)

<i>Amostra</i>	<i>Umidade*</i>	<i>Lipídeo</i>	<i>Proteína</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Celulose</i>	<i>Hemicel.</i>	<i>Lignina</i>	<i>Amido</i>	<i>Amilose *</i>	<i>Rend.</i>
Resíduo de cúrcuma	11,33 ± 0,19 ^b	4,93 ± 0,21 ^a	4,17 ± 0,18 ^a	5,76 ± 0,12 ^b	8,27±0,05 ^c	5,90 ± 0,40 ^a	7,13 ± 0,90 ^a	63,84±0,98 ^c	53,18±1,06 ^a	-----
TMB_24h_5Hz	9,26 ± 0,52 ^c	4,68 ± 0,79 ^a	4,00 ± 0,09 ^a	6,56 ± 0,20 ^a	8,24±0,15 ^c	5,94 ± 0,45 ^a	8,09±0,97 ^a	62,49±1,27 ^c	52,45±0,82 ^a	-----
T1	13,06±0,46 ^a	1,91±0,08 ^b	2,19±0,20 ^b	3,84±0,28 ^c	10,70±0,35 ^b	3,08±0,29 ^b	5,75±0,52 ^b	72,53±0,78 ^c	38,21±1,32 ^b	63±4 ^a
B1	13,24±0,32 ^a	1,60±0,10 ^c	1,93±0,26 ^b	3,46±0,42 ^c	12,66±0,41 ^a	2,02±0,19 ^d	2,79±0,06 ^d	75,54±0,69 ^a	37,17±1,89 ^b	60±5 ^a
B2	13,18±0,67 ^a	1,51±0,06 ^c	2,22±0,13 ^b	3,53±0,36 ^c	13,15±0,63 ^a	2,70±0,14 ^c	3,02±0,11 ^c	73,87±0,76 ^b	43,48±1,13 ^c	40±5 ^b

a, b, c, d: Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença estatística significativa entre os materiais (Tukey, $p < 0,05$).

Amido: calculado por diferença.

*g de amilose/100 g amido.

Rend.: rendimento; Hemicel.: hemicelulose

Nota-se na Tabela 3.5 que a umidade dos materiais quimicamente tratados aumentou em relação às amostras iniciais. Diferentemente do teor de lipídeos, proteínas e cinzas que diminuiu em relação às amostras iniciais, indicando que os tratamentos utilizados permitiram solubilização destes compostos. De acordo com Allinger (1976), meios ácidos e alcalinos pode causar hidrólises rompendo a ligação éster de lipídeos. Para a hidrólise ácida, o meio ácido catalisa a reação de ruptura da ligação éster presente nos lipídeos, resultando em ácido graxo e álcool. A hidrólise alcalina é conhecida também por saponificação, que consiste na reação da base com o lipídeo de forma a romper a ligação éster e resultar na formação de um sal orgânico e um álcool (GUNSTONE; NORRIS, 2013). Em relação às proteínas, como os processos envolverem mudança de pH, pode-se ter promovido solubilização das proteínas por estar trabalhando fora do pI destas proteínas. No pI, as proteínas apresentam menor solubilidade por possuírem igual número de cargas positivas e negativas (carga igual à zero), apresentando máxima interação eletrostática entre os grupos carregados e interação mínima com a água, ocorrendo agregação e precipitação (TORRES; MARZZOCO, 2007). Entre as amostras B1, B2 e T1 não houve diferença significativa, pelo teste de Tukey, para o teor de proteína e cinzas. No entanto, para os lipídeos, notou-se que o material T1 apresentou maior teor que B1 e B2, o que indica que a maior granulometria deste material permitiu menor interação dos reagentes químicos com o lipídeo presente.

Os teores de hemicelulose e lignina para os materiais tratados quimicamente foram menores que para as amostras iniciais, quando comparados pelo teste de Tukey ($p < 0,05$), principalmente para a amostra B1. O teor de celulose foi maior nas amostras T1, B1 e B2, pois esta fibra é mais resistente à hidrólise, com a presença de menos regiões amorfas susceptíveis aos ataques destes reagentes. A maior presença de fortes redes de ligação de hidrogênio entre as cadeias de celulose torna esse material com estrutura bem ordenada e cristalina sendo mais resistente a hidrólises, enquanto a hemicelulose e a lignina são facilmente digeríveis (BEHERA et al., 2014). Comparando os materiais tratados, nota-se que T1 apresentou maior teor de hemicelulose e lignina que B1 e B2, o qual se justifica pela maior granulometria deste material. Entretanto, o resíduo de cúrcuma moído e submetido ao tratamento B1 apresentou menor teor de lignina e hemicelulose que B2, o que indica que o tratamento alcalino junto com o branqueamento usando clorito de sódio possibilitou maior hidrólise destas estruturas que com o uso de peróxido de hidrogênio.

Tendências semelhantes foram relatadas por Neto et al. (2013) para produção de nanofibras a partir de cascas de soja. Estes autores notaram que após tratamentos químicos

(tratamento alcalino e branqueamento com NaClO_2), o teor de celulose aumentou significativamente (de 48 para 85%), enquanto as hemiceluloses foram reduzidas para aproximadamente metade do original (de 24 para 11%); O teor de lignina foi reduzido para aproximadamente dois terços do conteúdo original (de 5,8 para 3,7%).

Notou-se que com a redução dos teores de hemicelulose, lignina, proteínas e lipídeos com o tratamento químico, aumentou-se a fração de amido presente. Como o método B1 foi mais efetivo na remoção de fibras, este material teve o maior teor de amido (75,54%) em relação aos demais materiais. No entanto, os materiais tratados quimicamente apresentaram menor teor de amilose do que os materiais não tratados.

O tratamento alcalino com branqueamento utilizando NaClO_2 a temperatura ambiente diminuiu o teor de amilose das amostras T1 e B1 quando comparado com o material inicial. Segundo Karim et al. (2008), o tratamento alcalino pode promover hidrólise do polímero amilose do amido, por ser mais vulnerável que a amilopectina, devido a sua característica amorfa. Segundo Adebawale; Afolabi; Lawal (2002), o branqueamento utilizando NaClO_2 como agente oxidante promove a degradação oxidativa da amilose, a qual é mais vulnerável do que a amilopectina devido a sua estrutura mais amorfa.

Como o tratamento B2, que corresponde ao tratamento alcalino usando NaOH e branqueamento utilizando H_2O_2 permitiu obter um material com maior teor de amilose que T1 e B1, pode-se dizer que o peróxido de hidrogênio foi menos efetivo na hidrólise da amilose. Pereira (2014) também encontrou esse comportamento ao comparar o teor de amilose de amido de milho oxidado com peróxido de hidrogênio e com clorito de sódio. Este autor concluiu que o teor de amilose do amido de milho (26,32%) reduziu quando oxidado com peróxido de hidrogênio (22,92%) e mais ainda com clorito de sódio (20,90%).

Apesar dos tratamentos terem sido realizados com condições bem mais brandas que as empregadas para a obtenção de nanofibras, os processos podem ter desencadeado modificações químicas na estrutura do amido de cúrcuma devido à presença, principalmente, dos agentes oxidantes.

A modificação por oxidação além de degradar parte da amilose pode promover a introdução dos grupos funcionais carboxila e carbonila nas cadeias de amido a partir da oxidação dos grupos hidroxilas (KUAKPETOON; WANG, 2001; SILVA, 2010). Durante a oxidação ocorre a quebra das ligações D – glicana α -1,4 e D – glicana α -1,6. Como a ligação α -1,4 é a responsável pela ligação entre monômeros de glicose, a oxidação causa a

despolimerização e ao mesmo tempo pode haver inclusão de grupos carbonílicos (C=O) e carboxílicos (COOH), que evitam a retrogradação (SOROKIN et al., 2004).

A Figura 3.7 apresenta produtos da reação do NaClO₂ e o H₂O₂ com o amido nativo, transformando os grupos hidroxilas em carboxilas e carbonilas (aldeídos e cetonas).

Figura 3.7. Reação do amido com NaClO₂ e H₂O₂

A – grupo carboxila no carbono 1 (C-1); **B** – grupo carboxila no C-6; **C** – dialdeídos nos C-2 e C-3; **D** – dicetonas nos C-2 e C-3; **E** – dicarboxilas nos C-2 e C-3 (BILIADERIS, 1992).

Como se trata de uma farinha que não contém apenas amido puro, não se pode saber o teor de carbonila e carboxila pertencente apenas nos amidos, portanto determinou-se o teor destes grupos funcionais levando em consideração a contribuição de todos os componentes presentes. Na Tabela 3.6 estão apresentados os teores de carbonila e de carboxila dos materiais: resíduo de cúrcuma, material moído (TMB_24h_5 Hz), B1, B2 e T1.

Tabela 3.6. Teor de carbonila e de carboxila dos materiais

<i>Amostra</i>	<i>Teor de carbonila</i> (%)	<i>Teor de carboxila</i> (%)	<i>Somatório (%)</i> (<i>carbonila+carboxila</i>)
Resíduo de cúrcuma	0,105±0,018 ^d	0,094±0,002 ^c	0,199±0,020 ^d
TMB_24h_5 Hz	0,117±0,025 ^d	0,083±0,010 ^c	0,200±0,035 ^d
T1	0,512±0,053 ^c	0,289±0,032 ^b	0,801±0,085 ^c
B1	0,804±0,098 ^a	0,364±0,025 ^a	1,168±0,123 ^a
B2	0,674±0,056 ^b	0,302±0,020 ^b	0,976±0,076 ^b

a, b, c, d: Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença estatística significativa entre os materiais (Tukey, $p < 0,05$).

Apesar de teor de grupos carbonila e carboxila serem pertencentes não apenas ao amido de cúrcuma, nota-se pela Tabela 3.6 que os tratamentos químicos promoveram aumento no teor destes grupos. Os materiais resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5 Hz apresentaram menos grupos carbonila e carboxila e ao sofreram reações de oxidação deram origem a materiais com mais presença destes grupos. Pode-se atribuir isso, principalmente, ao amido que sofre reações de oxidação pela presença do clorito de sódio e do peróxido de hidrogênio. Na reação de oxidação os grupos hidroxila das moléculas de amido são primeiramente oxidados a grupos carbonila e, posteriormente, a grupos carboxila. Portanto o número de grupos de carbonila e carboxila em amidos oxidados indicam o nível de oxidação (KUAKPETOON; WANG, 2006). Dependendo do agente oxidante e das condições da reação, podem ser gerados grupos carboxila e carbonila (WANG; YU; MA, 2007).

Comparando os materiais quimicamente tratados, nota-se que B1 e B2 apresentaram maior teor de carbonilas e de carboxilas que a amostra T1. Mais uma vez, pode-se perceber que ao partir de um material com menor granulometria (TMB_24h_5 Hz) foi obtida maior ação oxidante durante o branqueamento. O material B1 apresentou maior teor de carbonila e de carboxila que B2. Portanto, nota-se que o método com clorito de sódio apresentou maior nível de oxidação que com peróxido de hidrogênio.

Diferentes pesquisadores (KUAKPETOON; WANG, 2001; SANGSEETHONG; LERTPHANICH; SRIROTH, 2009; WURZBURG, 2006) também observaram que o clorito de sódio introduziu uma quantidade maior de grupos carboxilas quando comparado com o peróxido de hidrogênio.

Portanto, pode-se afirmar que estes materiais B1, B2, e T1 apresentam capacidade filmogênica devido a maior liberação do amido ao diminuir o teor de hemicelulose, lignina, proteínas e lipídeos que estavam aprisionando o amido, não permitindo o processo de gelatinização. Além do fato do tratamento químico ter aumentado o número de grupos carbonílicos e carboxílicos nestes materiais e por serem mais volumosos que as hidroxilas aumentam o espaço entre as cadeias de amilose, permitindo maior entrada de água entre estes polímeros, promovendo maior gelatinização (DIAS, 2001).

3.2.3 Propriedades ativas (conteúdo de compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante)

A Tabela 3.7 apresenta o teor de compostos fenólicos totais, o teor de curcuminóides (curcumina, bisdemetoxicurcumina e demetoxicurcumina) e a atividade antioxidante do resíduo de cúrcuma, do material moído (TMB_24h_5 Hz) e dos materiais quimicamente tratados B1, B2 e T1.

Tabela 3.7. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) do resíduo de cúrcuma, do material moído (TMB_24h_5 Hz) e dos materiais quimicamente tratados B1, B2 e T1

<i>Amostra</i>	<i>Fenólicos totais (mg GAE/ g material seco)</i>	<i>Curcumina (mg /L)</i>	<i>Demetoxicurcumina (mg /L)</i>	<i>Bisdemetoxicurcumina (mg /L)</i>	<i>AA_{ABTS} (μM Trolox/ g material seco)</i>	<i>AA_{DPPH} (μM Trolox/ g material seco)</i>
<i>Resíduo de cúrcuma</i>	7,10±0,05 ^a	401,75±4,70 ^a	118,30±8,10 ^a	171,70±15,96 ^a	202,74 ± 7,14 ^a	61,89 ± 1,57 ^a
<i>TMB_24h_5 Hz</i>	6,88±0,17 ^a	411,09±10,43 ^a	99,31±12,44 ^a	165,84±23,18 ^a	196,42 ± 21,93 ^a	65,66 ± 2,90 ^a
<i>T1</i>	4,32±0,18 ^b	183,21±12,43 ^b	55,76±3,43 ^b	101,70±7,55 ^b	104,43 ± 12,80 ^b	31,41 ± 1,75 ^c
<i>B1</i>	3,42±0,09 ^c	121,65±9,76 ^c	41,53±8,10 ^c	87,70±4,90 ^c	79,84 ± 5,94 ^c	26,87 ± 2,87 ^c
<i>B2</i>	3,38±0,11 ^c	132,54±11,54 ^c	38,30±8,10 ^c	79,11±8,46 ^c	73,74 ± 9,14 ^c	28,43 ± 0,97 ^c

Curva padrão para fenólicos totais (ácido gálico) => 45 a 650 mg/L ($y = 0,0002x + 0,2565$, $R^2 = 0,9960$)

Curva padrão para a curcumina => 2,00 a 34,00 mg/L ($y = 7.10^7 x - 12546$, $R^2 = 0,9998$)

Curva padrão para a demetoxicurcumina => 0,40 a 60,80 mg/L ($y = 9.10^7 x + 45744$, $R^2 = 0,9969$)

Curva padrão para a bisdemetoxicurcumina => 0,30 a 24,20 mg/L ($y = 9.10^7 x + 110501$, $R^2 = 0,9920$)

Curva padrão atividade antioxidante ABTS (trolox) => 10 a 2000 μM ($y = -0,0003x + 0,6949$, $R^2 = 0,9964$)

Curva padrão atividade antioxidante DPPH (trolox) => 0,2 a 15 μM ($y = -0,0136x + 0,2176$, $R^2 = 0,9973$)

a,b,c: letras diferentes entre si indicam diferença significativa entre todas as amostras, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Pode-se notar pela Tabela 3.7, que o material moído (TMB_24h_5 Hz) não apresentou diferença significativa, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$), em relação ao resíduo de cúrcuma. Isso informa que o tratamento mecânico não prejudicou a propriedade ativa deste material.

No entanto, observa-se que os tratamentos químicos empregados prejudicaram essa propriedade ativa neste material. O material T1, B1 e B2 apresentaram redução no teor de compostos fenólicos totais (39, 50 e 51%, respectivamente), no teor de curcumina (54, 70 e 68%, respectivamente), no teor de demetoxicurcumina (53, 58 e 61%, respectivamente), no teor de bisdemetoxicurcumina (41, 47 e 52%, respectivamente), no teor de atividade antioxidante por ABTS (48, 59 e 62%, respectivamente) e por DPPH (49, 59 e 61%, respectivamente) em relação às matérias primas.

Portanto, nota-se que entre os tratamentos, B1 e B2 foram os que apresentaram menor teor de compostos fenólicos totais, menor teor de curcuminóides e de atividade antioxidante pelo método ABTS. Pelo método DPPH, a atividade antioxidante de todas as amostras quimicamente modificadas apresentaram valores estatisticamente iguais pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). O método ABTS avalia aqueles compostos antioxidantes de natureza lipofílica e hidrofílica, e no DPPH apenas compostos hidrofílicos (DASTMALCHI et al., 2011). Portanto, pode-se observar que as amostras B1, B2 e T1 apresentam similar teor de compostos ativos hidrofílicos.

Estes resultados confirmam a causa da diminuição na coloração dos materiais tratados quimicamente, pois houve diminuição do teor de compostos fenólicos que incluem os curcuminóides e a lignina que contribuíam com a coloração presente nestes materiais.

3.2.4 Microscopia eletrônica de varredura dos materiais quimicamente tratados

Na Figura 3.8 estão apresentadas as micrografias do resíduo de cúrcuma e dos materiais que passaram pelos tratamentos mecânicos e químicos.

Figura 3.8. Microestrutura eletrônica de varredura das amostras de resíduo de cúrcuma (R), TMB_24h_5Hz (B) e após os tratamentos químicos (B1, B2, T1)

Podemos observar pela Figura 3.8 que as partículas B1 e B2 se tornaram mais aglomeradas do que o material inicial B (TMB_24h_5Hz). No entanto, os aglomerados apresentaram menos compactação que os materiais iniciais. As amostras B1, B2 e T1 apresentaram estrutura mais foliar e com regiões mais porosas.

Não se observa grânulos de amido com estrutura definida e nem visível presença de fibras. Acredita-se que o amido pode ter sofrido parcial gelatinização devido os tratamentos químicos envolvidos, visto que tanto o meio alcalino quanto o meio com o agente oxidante promovem lixiviação da amilose e podem causar parcial ruptura dos grânulos (WANG et al., 2015).

3.2.5. Cristalinidade dos materiais por Difração de raios-X

A Figura 3.9 apresenta os difratogramas das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1).

Figura 3.9. Difratogramas de raios-X das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1)

Os difratogramas de raios-X dos materiais apresentaram comportamento de material semi-cristalino (presença de zonas amorfas e cristalinas). Pode-se verificar a partir dos difratogramas (Figura 3.9) que o resíduo de cúrcuma e a TMB_24h_5Hz apresentaram seis principais picos, 5,6, 15, 17, 19, 22 e 24° (2 θ), que são característicos da estrutura cristalina de amidos tipo “B”. Este padrão é típico de amidos encontrados em tubérculos e raízes (BELLO-PÉREZ et al., 2006). Estas amostras também apresentaram pico próximo a 35° (2 θ), característicos de materiais contendo celulose (PARK et al., 2010).

Para os materiais quimicamente tratados, nota-se a presença de menos picos. A amostra T1 apresentou 4 picos principais: 17, 19, 22 e 35° (2 θ). A amostra B1 apresentou 3 picos principais: 12, 22 e 30° (2 θ) e B2, 3 picos principais: 17, 22 e 27° (2 θ). Os picos próximos a 12 e 27° também podem ser encontrados tanto em amido tipo A e B, segundo Lopez-Rubio et al. (2008). Nota-se que os materiais tratados apresentaram perda de picos referentes aos amidos, o que indica que estas estruturas estão sendo modificadas. De acordo com Zhang et al. (2012), o uso de tratamentos químicos pode destruir a estrutura cristalina original do amido nativo, dando origem a uma nova. Os picos persistentes em 17 e 22° pode ter contribuição nas suas intensidades devido a presença da celulose, polímero mais cristalino dentre os demais presentes (NISHIYAMA; LANGAN; CHANZY, 2002; PARK et al., 2010). O pico em 17° também pode ter contribuição na sua intensidade devido a presença de curcuminóides, de acordo com Yadav & Kumar (2014).

A partir dos difratogramas de raios X obtidos para os materiais extraídos foram calculados os índices de cristalinidade, a qual representa a razão entre a área do pico de difração e a área total de difração. Os índices de cristalinidade estão apresentados na Tabela 3.8.

Tabela 3.8. Índices de cristalinidade das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1)

<i>Amostra</i>	<i>Índice de cristalinidade (%)</i>
<i>Resíduo de cúrcuma</i>	32,14
<i>TMB_24h_5Hz</i>	31,23
<i>T1</i>	26,97
<i>B1</i>	21,14
<i>B2</i>	17,84

Pela Tabela 3.8 pode-se notar que os materiais iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) apresentaram maior índice de cristalinidade que os materiais tratados quimicamente. Isso indica que esta etapa química promove uma desestruturação do material, causando perda da sua organização inicial.

Embora os tratamentos estejam removendo fibras amorfas como lignina e hemicelulose, e aumentando a fração de fibras mais cristalinas como a celulose, ocorre também uma desestruturação no amido presente, que está presente em quantidade majoritária. Kuakpetoon & Wang (2001) também observaram uma diminuição na cristalinidade relativa de amido de milho após tratamento oxidativo com 2 e 5%. De acordo com Spier (2010), a presença de meio alcalino e meio com agente oxidante promovem redução da cristalinidade relativa e provável degradação da região cristalina do amido.

Dentre os tratamentos, o menor valor de índice de cristalinidade encontrado foi para B2. Este material apresentou o maior valor de amilose que as amostras T1 e B1, e conseqüentemente, o menor valor de amilopectina. De acordo com Tukomane et al., (2007), nos grânulos de amido, a cristalinidade está associada com as duplas hélices presentes na amilopectina ramificada.

3.2.6 Análise de grupos funcionais por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 3.10 apresenta os espectros de infravermelho das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1).

Figura 3.10. FTIR das amostras iniciais (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz) e das amostras quimicamente tratadas (B1, B2 e T1)

Avaliando a Figura 3.10, nota-se similaridade entre os espectros das matérias-primas (resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz). No entanto, os materiais quimicamente tratados, apresentaram espectros similares entre si, mas visíveis diferenças em relação aos espectros das matérias primas.

Em todas as amostras, foi visível a aparição de uma primeira banda em 3300 cm⁻¹ sendo atribuída a deformação axial da ligação O-H (BANWELL; MCCASH, 1972; OH et al., 2005). As bandas das matérias primas foram mais alargadas que das amostras B1, B2 e T1, podendo ser associada à diminuição dos grupos hidroxilas devido aos processos de oxidação. Os materiais resíduo de cúrcuma e TMB_24h_5Hz apresentaram uma banda pouco intensa por volta de 2900 cm⁻¹ que é relacionada aos estiramentos simétricos e assimétricos de CH₂ e pode estar associada principalmente a presença de celulose, proteínas e lignina (ABIDI; CABRALES; HEQUET, 2010). Como não foi vista essa banda nas amostras de materiais quimicamente tratados, pode-se dizer que é devido ao menor teor de lignina e proteínas nestas amostras, embora o teor de celulose tenha aumentando, porém em menor percentagem que o decréscimo dessas outras estruturas.

A partir da Figura 3.10, ao compararmos as bandas dos materiais quimicamente tratados com os materiais iniciais, houve o aparecimento de uma banda em 1730 cm^{-1} que pode ser atribuída à presença de grupamentos carbonila (FRINGANT; DESBRIERES; RINAUDO, 1996) e grupos carboxílicos (SUN et al., 2011; XU et al., 2006; ZHAO; LIU, 2010). Esse resultado pode representar a presença, por exemplo, de grupamentos carboxila ácidos em amostras de amidos oxidados (DEMIATE et al., 2000). A presença de reagentes ou de compostos de degradação, resultantes do tratamento químico do amido pode estar também associada ao aparecimento da absorção nessa região do espectro (SILVA et al., 2006).

A banda observada em 1620 cm^{-1} pode ser associada às vibrações da deformação das moléculas de H_2O (LUO et al., 2009; WANG; SAIN, 2007). O número de grupos hidroxila em moléculas de amido leva à absorção de água (ZHANG et al., 2012). A banda em 1620 cm^{-1} pode também ser associada à mistura de alongamento das ligações $\text{C}=\text{C}$ e $\text{C}=\text{O}$ encontradas em curcuminóides (KOLEV et al., 2005; MOHAN et al., 2012). Como se pode ver na Figura 3.10, as amostras iniciais apresentaram maior intensidade que os materiais B1, B2 e T1 devido ao maior teor de grupos hidroxila e de curcuminóides presentes nestas amostras.

A presença de aminoácidos e pectinas nas amostras está relacionada ao pico em 1320 cm^{-1} pelo alongamento da ligação N-H do grupo amida (ABIDI; CABRALES; HAIGLER, 2014; NELSON; MARES, 1965). Esta banda foi presente nos materiais iniciais devido ao maior teor de proteínas que nos materiais quimicamente tratados.

As bandas presentes na região de 1000 cm^{-1} estão associadas às deformações C-OH das moléculas de amido e CH_2 (BANWELL; MCCASH, 1972). A banda por volta de 1000 cm^{-1} também pode ser associada à presença de curcuminóides devido ao alongamento da ligação C-O-C encontrada na curcumina e demetoxicurcumina (MOHAN et al., 2012). Esta banda apresentou menor intensidade para os materiais quimicamente tratados devido à substituição destes grupos hidroxila por carbonilas ou carboxilas e pelo menor conteúdo de curcuminóides presentes nestas amostras.

3.3. Caracterização dos filmes

3.3.1. Aspecto visual, cor e opacidade dos filmes

A Figura 3.11 apresenta o aspecto visual dos filmes elaborados com o resíduo de cúrcuma que passaram pelos tratamentos (T1, B1 e B2). O filme elaborado com o material quimicamente tratado B1 se apresentou mais maleável e com ausência de fraturas ao

comparar com os filmes preparados com o material B2 e T1, os quais se apresentaram bem mais frágeis e com a presença de algumas zonas de aglomeração. Os filmes, em geral, apresentaram coloração bem mais clara que os filmes de amido de cúrcuma. Notou-se que os filmes apresentaram transparência, pois era possível enxergar através deles, indicando que estes materiais não bloqueiam totalmente a passagem de luz (Figura 3.11).

Figura 3.11. Aparência dos filmes elaborados com os diferentes materiais de cúrcuma quimicamente tratados (T1, B1, B2) plastificados com 20 % glicerol

A Tabela 3.9 apresenta os parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade para os filmes com os diferentes materiais de cúrcuma quimicamente tratados (T1, B1, B2).

Tabela 3.9. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes elaborados com T1, B1, B2 (20% glicerol)

<i>Amido</i>	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	<i>Opacidade</i> (%)
T1	$55,33 \pm 2,05^c$	$12,00 \pm 0,90^a$	$26,00 \pm 0,43^a$	$47,31 \pm 1,30^a$	$26,91 \pm 0,87^b$
B1	$78,00 \pm 1,82^b$	$7,33 \pm 1,15^b$	$20,00 \pm 0,91^b$	$25,10 \pm 1,37^b$	$18,42 \pm 0,90^a$
B2	$80,33 \pm 1,25^b$	$7,05 \pm 0,95^b$	$19,67 \pm 0,80^b$	$23,25 \pm 1,36^b$	$17,40 \pm 1,10^a$

a,b,c: letras diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Para todos os filmes, o parâmetro de cor b^* é maior do que a^* , indicando que tons de amarelo predominaram sobre o vermelho. Os filmes elaborados com T1 apresentaram menor luminosidade, maior diferença de cor e maior opacidade. Como o material T1 sofreu menos modificações com os tratamentos químicos, os componentes presentes estão mais

preservados, apresentando suas cores um pouco mais próximas da original do que B1 e B2. O material T1, por exemplo, apresentou maior presença de compostos fenólicos, incluindo curcuminóides e lignina que apresentam cores mais intensas. Os filmes elaborados com B1 e B2 apresentaram valores similares de luminosidade, diferença de cor e opacidade, de acordo com o teste de Tukey ($p > 0,05$).

Os filmes elaborados com B1, B2 e T1 apresentaram menor luminosidade, maior diferença de cor e menor opacidade que os filmes de farinha de banana elaborados por Pelissari et al. (2013) (95,50, 2,65, 51,3%, respectivamente). Filmes de farinha de pinhão apresentaram menor opacidade (9,20%) que os filmes elaborados com resíduo de cúrcuma tratado quimicamente.

3.3.2 Propriedades mecânicas dos filmes

A Tabela 3.10 apresenta as propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os materiais quimicamente tratados (T1 e B1, B2). Diante das boas propriedades mecânicas dos filmes elaborados com B1, foram produzidos filmes com este material variando o teor de glicerol (20, 25, 30 e 35%).

Tabela 3.10. Propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os materiais quimicamente tratados (T1 e B1, B2)

<i>Material</i>	<i>Glicerol (%)</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Tensão (MPa)</i>	<i>Elongação (%)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>
T1	20	92 ± 5^a	$3,69 \pm 1,89^d$	$0,79 \pm 0,14^d$	$318,95 \pm 99,22^d$
B2	20	78 ± 6^b	$2,89 \pm 0,26^d$	$0,03 \pm 0,01^d$	$280,93 \pm 45,01^d$
B1	20	71 ± 8^b	$54,78 \pm 0,14^a$	$1,88 \pm 0,24^c$	$1903,50 \pm 70,57^a$
B1	25	72 ± 6^b	$52,80 \pm 1,89^a$	$5,35 \pm 0,65^b$	$1994,30 \pm 116,56^a$
B1	30	76 ± 6^b	$47,05 \pm 1,92^b$	$7,13 \pm 0,99^b$	$1514,95 \pm 53,53^b$
B1	35	76 ± 9^b	$27,57 \pm 2,86^c$	$9,80 \pm 0,85^a$	$1216,70 \pm 69,86^c$

a- d: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa entre os filmes (Tukey, $p < 0,05$).

Inicialmente foram avaliados os filmes com diferentes materiais e plastificados com 20% de glicerol (Tabela 3.10). O material B2 formou filmes com propriedades mecânicas pobres, com baixa flexibilidade, rigidez e resistência. O material B1 formou filmes mais

resistentes mecanicamente, com quase 20 vezes maior valor de tensão, mais alongáveis, com 63 vezes maior flexibilidade e mais rígidos, com 7 vezes maior valor de módulo de Young que os filmes elaborados com B2.

Filmes elaborados com material T1 apresentaram maior espessura, menor tensão, alongação e módulo de Young que o filme elaborado com material B1, dessa forma nota-se que o processo de moagem foi importante para a obtenção de um material mais propício para sofrer a gelatinização e com melhor capacidade de acomodação dos componentes na matriz filmogênica.

A maior capacidade filmogênica presente no material B1 pode ser devido ao seu maior teor de amido, menor presença de fibras como hemicelulose e lignina que contribuíam para o aprisionamento do amido e maior teor de grupos carboxílicos e carbonílicos presentes no amido. A presença de grupos carbonila e carboxila no amido oxidado permite maior interação por ligações de hidrogênio com grupos hidroxila das moléculas de amilose e amilopectina, e essas ligações dão mais integridade estrutural na matriz polimérica, aumentando a resistência à tração (ZAMUDIO-FLORES et al., 2006).

Filmes elaborados com B1 (20% de glicerol) apresentaram maior resistência e similar flexibilidade em relação aos filmes feitos com farinha obtida por moagem úmida do resíduo de cúrcuma (22% de glicerol) por Maniglia et al. (2015) (Tensão: 8,88 MPa e alongação: 1,97%). Esse comportamento também foi encontrado por Zavareze et al. (2012) ao estudar filmes elaborados com amido de batata. Os autores observaram que filmes elaborados com amido oxidado foram mais resistentes quando comparado aos filmes elaborados com amido nativo.

Filmes elaborados com B1 se destacaram nas propriedades mecânicas frente aos demais materiais e para melhorar suas características foi feito um estudo do efeito da concentração do plastificante glicerol nestes filmes.

Com o aumento da concentração de glicerol, notou-se que houve um aumento da alongação e uma redução na tensão e no módulo de Young. A adição de um plastificante geralmente reduz as forças intermoleculares coesivas ao longo das cadeias de polímero, aumentando o volume livre entre os polímeros de amido, que podem então mover-se mais livremente entre si, diminuindo a sua rigidez (DAUDT et al., 2016; MUSCAT et al., 2012b; SANYANG et al., 2015b; VIEIRA et al., 2011b). Dessa forma, o aumento da concentração de glicerol está reduzindo as forças intermoleculares entre os polímeros de amido, permitindo maior mobilidade molecular (BYUN; ZHANG; GENG, 2014).

3.3.3 Propriedades funcionais dos filmes

A Tabela 3.11 apresenta as propriedades funcionais dos filmes com os materiais quimicamente tratados.

Tabela 3.11. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com os materiais quimicamente tratados (T1 e B1, B2)

<i>Material</i>	<i>Glicerol (%)</i>	<i>Umidade (%)</i>	<i>Solubilidade (%)</i>	<i>PVAx10⁻¹⁰ (g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹)</i>	<i>Ângulo de contato (°)</i>
T1	20	15,65±0,83 ^a	57,04±0,96 ^a	3,94±0,62 ^a	45 ± 4 ^c
B2	20	14,78±0,96 ^{ab}	50,31±0,65 ^b	4,90±0,53 ^a	47 ± 5 ^b
B1	20	14,56±0,53 ^b	32,98±1,48 ^c	1,32±0,10 ^d	58 ± 2 ^a
B1	25	14,19±0,06 ^b	30,14±1,38 ^c	1,33±0,22 ^d	56 ± 3 ^a
B1	30	16,69±0,58 ^a	37,25±1,35 ^d	1,62±0,29 ^c	48 ± 3 ^b
B1	35	15,76±0,38 ^a	40,44±1,13 ^c	1,95±0,40 ^b	47 ± 2 ^b

a - e: Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença estatística significativa (Tukey, p<0,05).

Inicialmente foram avaliadas as propriedades funcionais dos filmes com diferentes materiais e plastificados com 20% de glicerol. A partir da Tabela 3.11 pode-se observar que os filmes preparados com B2 apresentaram maior valor de solubilidade em água que os filmes elaborados com B1 e T1. A maior integridade apontada por Zamudio-Flores et al. (2006) em filmes com a presença de amidos oxidados reduz a quantidade de grupos hidrofílicos disponíveis para interagir com a água. Dessa forma, no filme de material B1, pelo fato de haver maior interação entre os biopolímeros presentes, menos sítios estão livres para interagir com a água o que resulta em um menor valor de solubilidade. Diferentemente do que ocorreu para T1 que além de ter sofrido menos oxidação, identificado pelo menor teor de grupos carbonila e carboxila, também apresentou maior teor de fibras que interrompem a integridade da matriz (PELISSARI et al., 2013a), resultando em um maior número de sítios disponíveis para interagir com a água. Essa característica também está associada à molhabilidade do filme, pois filme de material B1, por conter menos sítios de ligação com a água, apresentou carácter mais hidrofóbico (maior ângulo de contato) que os filmes elaborados por B2 e T1.

Em geral, os filmes elaborados com os materiais T1, B1 e B2 apresentaram ângulo de contato (θ) menor que 90° o que é característico de superfície hidrofílica (BICO, MARZOLIN & QUÉRÉ, 1999).

Filmes elaborados com T1 e B2 apresentaram maior permeabilidade ao vapor de água que os filmes elaborados com B1. De acordo com Garcia et al. (2009), o vapor de água permeia através de áreas mais amorfas. A maior resistência e rigidez do filme B1 indica a presença de uma estrutura com maior presença de interações entre os polímeros presentes resultando em uma estrutura mais organizada, com aspecto mais cristalino. Diante disso, há menor presença de canais por onde o vapor de água pode permear.

A presença de maior teor de glicerol nos filmes elaborados com B1 gerou filmes mais úmidos, mais solúveis em água, mais permeáveis ao vapor de água e mais hidrofílicos. Os grupos hidroxila no glicerol têm forte afinidade com as moléculas de água, permitindo que os filmes contendo maior teor de glicerol retenham mais facilmente a água dentro de sua matriz e formem ligações de hidrogênio (CERQUEIRA et al., 2012). O aumento no teor de glicerol desempenha maior enfraquecimento da interação entre as cadeias moleculares de polímero, aumentando os volumes de espaço livre entre as cadeias. Isto, por sua vez, promove a difusão de água pela matriz do filme e, conseqüentemente, aumenta a solubilidade dos filmes plastificados (SANYANG et al., 2016). O aumento da concentração de glicerol promoveu aumento do espaço livre entre as cadeias, de forma a torná-la menos condensada, formando mais poros que permitem a passagem de vapor de água (MARTELLI et al., 2006).

3.3.4 Propriedade ativa dos filmes

A Tabela 3.12 apresenta o teor de compostos fenólicos totais, o teor de curcuminóides (curcumina, bisdemetoxicurcumina e demetoxicurcumina) e a atividade antioxidante dos filmes elaborados com os materiais T1, B1 e B2.

Tabela 3.12. Compostos fenólicos totais, teor de curcuminóides e atividade antioxidante (AA) dos materiais e filmes elaborados com os materiais T1, B1 e B2 plastificados com glicerol (20 g/100 g farinha)

		<i>Fenólicos totais</i>	<i>Curcumina</i>	<i>Demet.</i>	<i>Bisdemet.</i>	<i>AA_{ABTS}</i>	<i>AA_{DPPH}</i>
<i>Materiais</i>		<i>(mg GAE/ g material seco)</i>	<i>(mg /L)</i>	<i>(mg /L)</i>	<i>(mg /L)</i>	<i>(µM Trolox/ g material seco)</i>	<i>(µM Trolox/ g material seco)</i>
T1	Material	4,32±0,18 ^{aA}	183,21±12,43 ^{aA}	55,76±3,43 ^{aA}	101,70±7,55 ^{aA}	104,43 ± 12,80 ^{aA}	31,41 ± 1,75 ^{aA}
	Filme	2,50±0,15 ^{aB}	80,90±3,45 ^{aB}	30,70±2,49 ^{aB}	71,45±3,26 ^{aB}	65,03 ± 7,24 ^{aB}	15,12 ± 2,45 ^{aB}
B1	Material	3,42±0,09 ^{bA}	121,65±9,76 ^{bA}	41,53±8,10 ^{bA}	87,70±4,90 ^{bA}	79,84 ± 5,94 ^{bA}	26,87 ± 2,87 ^{aA}
	Filme	1,72 ± 0,20 ^{bB}	65,53±8,90 ^{bB}	21,43±3,11 ^{bB}	46,12±2,54 ^{bB}	46,76 ± 4,23 ^{bB}	16,43 ± 1,85 ^{aB}
B2	Material	3,38±0,11 ^{bA}	132,54±11,54 ^{bA}	38,30±8,10 ^{bA}	79,11±8,46 ^{bA}	73,74 ± 9,14 ^{bA}	28,43 ± 0,97 ^{aA}
	Filme	1,90±0,18 ^{bB}	60,11±5,60 ^{bB}	23,20±1,87 ^{bB}	43,90±5,56 ^{bB}	48,35 ± 3,84 ^{bB}	18,79± 3,85 ^{aB}

Demet.: demetoxicurcumina; Bisdemet.: bisdemetoxicurcumina.

Curva padrão para fenólicos totais (ácido gálico) => 45 a 650 mg/L ($y = 0,0002x + 0,2565$, $R^2 = 0,9960$)

Curva padrão para a curcumina => 2,00 a 34,00 mg/L ($y = 7.10^7 x - 12546$, $R^2 = 0,9998$)

Curva padrão para a demetoxicurcumina => 0,40 a 60,80 mg/L ($y = 9.10^7 x + 45744$, $R^2 = 0,9969$)

Curva padrão para a bisdemetoxicurcumina => 0,30 a 24,20 mg/L ($y = 9.10^7 x + 110501$, $R^2 = 0,9920$)

Curva padrão atividade antioxidante ABTS (trolox) => 10 a 2000 µM ($y = -0,0003x + 0,6949$, $R^2 = 0,9964$)

Curva padrão atividade antioxidante DPPH (trolox) => 0,2 a 15 µM ($y = -0,0136x + 0,2176$, $R^2 = 0,9973$)

a,b: letras minúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre os materiais ou entre filmes produzidos com os materiais quimicamente tratados, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

A, B: letras maiúsculas diferentes entre si na mesma coluna indicam diferença significativa entre o material e o filme produzido a partir deste material, de acordo com o teste de Tukey ($p < 0,05$).

Avaliando a Tabela 3.12, nota-se que os filmes apresentaram menor teor de compostos fenólicos, curcuminóides e atividade antioxidante que os materiais dos quais foram produzidos (T1, B1 e B2). Os curcuminóides são sensíveis à temperatura e podem ter sido degradados por causa do aquecimento promovido na etapa de elaboração dos filmes (GONZÁLEZ, 2012). Os filmes elaborados com T1, B1 e B2 apresentaram, em relação aos seus materiais iniciais, redução no teor de compostos fenólicos totais (42, 50 e 44%, respectivamente), no teor de curcumina (56, 46 e 55%, respectivamente), no teor de demetoxicurcumina (45, 48 e 39%, respectivamente), no teor de bisdemetoxicurcumina (30, 47 e 44%, respectivamente), no teor de atividade antioxidante por ABTS (38, 41 e 34%, respectivamente) e por DPPH (52, 39 e 34%, respectivamente).

Os filmes elaborados com o material T1 apresentaram maior valor de compostos fenólicos, de curcuminóides e de atividade antioxidante pelo método ABTS. Pelo método DPPH, os filmes apresentaram similar atividade antioxidante, o que indica que os filmes apresentaram o mesmo teor de compostos ativos hidrofílicos. Os filmes elaborados com o material B1 e B2 apresentaram similar valor de compostos fenólicos, de curcuminóides e de atividade antioxidante.

3.3.5 Difração de raios-X dos filmes

Para efeito de comparação entre os dois métodos envolvidos (B1 e B2), foi feita uma avaliação da cristalinidade destes filmes por difração de raios-X. Também foi avaliado o efeito do aumento da concentração de glicerol na cristalinidade de filmes elaborados com B1.

A Figura 3.12 apresenta os difratogramas de raios-X dos filmes elaborados com B2 plastificado com 20% de glicerol (B2_20%) e com B1 plastificado com glicerol nas concentrações 20, 25, 30 e 35% (B1_20%, B1_25%, B1_30% e B1_35%, respectivamente).

Figura 3.12. DRX dos filmes elaborados com B2 (20% de glicerol) e B1 (20, 25, 30 e 35% de glicerol)

A partir da Figura 3.12, nota-se a presença de picos em $5,6$, 17 e 22° , típico de amido do tipo B (NAGULESWARAN et al., 2012). Pode-se observar que o processo de gelatinização e adição de glicerol não alteraram o padrão cristalino dos materiais iniciais, mas diminuiu a cristalinidade destes materiais, pois há a presença de menos picos e de uma estrutura mais amorfa. Durante a gelatinização, as regiões cristalinas dos grânulos de amido foram destruídas por aquecimento e agitação mecânica, e a permeação do glicerol pode reforçar esta destruição (HU; CHEN; GAO, 2009).

A Tabela 3.13 apresenta os índices de refração dos filmes elaborados com B2 plastificado com 20% de glicerol (B2_20%) e com B1 plastificados com glicerol nas concentrações 20, 25, 30 e 35% (B1_20%, B1_25%, B1_30% e B1_35%, respectivamente).

Tabela 3.13. Índice de cristalinidade dos filmes elaborados com os materiais B1 e B2.

<i>Filme</i>	<i>Índice de cristalinidade (%)</i>
B2_20%	8,35
B1_20%	15,17
B1_25%	15,22
B1_30%	13,04
B1_35%	10,41

A partir da Tabela 3.13 pode-se observar maiores valores de índice de cristalinidade para os filmes B1 que os filmes elaborados com B2. Este resultado justifica as melhores propriedades mecânicas e de barreira dos filmes B1 que são resultantes do maior ordenamento estrutural presente na matriz destes filmes. Quanto maior o nível de oxidação do amido, maior são as interações entre as cadeias de polímero e entre polímero e glicerol, o que resulta em estrutura mais ordenada (ZAMUDIO-FLORES et al., 2006).

Conforme se aumentou a concentração de glicerol, houve redução da cristalinidade dos filmes elaborados com B1. Geralmente, porções cristalinas do amido permanecem como núcleo para induzir a recristalização durante a fase de resfriamento, e o glicerol pode bloquear o rearranjo destes segmentos e impedir o crescimento de cristal neste núcleo. Como consequência, a cristalinidade dos filmes diminui (HU; CHEN; GAO, 2009).

3.3.6 Microscopia eletrônica de varredura dos filmes com a cúrcuma tratada quimicamente

A Figura 3.13 apresenta as micrografias dos filmes elaborados com os materiais de cúrcuma tratados quimicamente: B2 plastificado com 20% de glicerol (B2_20%) e com B1 plastificados com glicerol nas concentrações 20, 25, 30 e 35% (B1_20%, B1_25%, B1_30% e B1_35%, respectivamente).

Figura 3.13. Microscopia eletrônica de varredura dos filmes elaborados com os materiais de cúrcuma tratados quimicamente B1 e B2

A partir da Figura 3.13 pode-se notar que os filmes elaborados com B1_20% apresentaram estrutura mais compacta que B2_20%. As morfologias encontradas condizem com os resultados mecânicos e funcionais encontrados nos filmes, pois filmes B2_20% apresentaram estrutura folheada, o que demonstra que não houve a formação de uma matriz homogênea, resultando em filmes mais fracos e porosos. Por outro lado, a maior compactação e homogeneidade observada em filmes com B1 permitiu a formação de filmes mais rígidos e menos porosos.

Avaliando as superfícies observa-se que filmes elaborados com B1 apresentaram menor presença de aglomerados do que filmes elaborados com B2. Essa estrutura menos homogênea com algumas regiões mais densas é resultado das diferentes interações que ocorrem na matriz filmogênica, principalmente devido a maior presença de fibra lignocelulósica (MANIGLIA et al., 2014).

Em relação ao aumento da concentração de glicerol, notou-se que a estrutura ficou menos compacta e densa, com maior aparecimento de zonas de aglomeração na superfície.

As irregularidades apresentadas nos filmes elaborados com B1 foram menores que as apresentadas em filmes de farelo de cúrcuma e de farelo de arroz por Maniglia et al. (2014) e Dias et al. (2011), respectivamente. Isso implica que a matriz de B1 foi mais coesa, com melhor disposição dos componentes na matriz do que estes farelos.

3.3.7 Comparação entre as alternativas de aproveitamento do resíduo de cúrcuma para produção de filmes biodegradáveis

A Tabela 3.14 foi montada para comparar as duas alternativas, estudadas nesta tese, para produzir filmes a partir do resíduo de cúrcuma. Todos os filmes avaliados foram plastificados com 25 g glicerol/100 g material de cúrcuma. Dentre o material obtido com tratamento químico, foi escolhido B1 por apresentar as melhores propriedades mecânicas e funcionais.

Tabela 3.14. Comparação das propriedades dos filmes de resíduo de cúrcuma obtidas neste trabalho

		<i>Amido de cúrcuma</i>			<i>B1</i>
		<i>AS</i>	<i>WS</i>	<i>KS</i>	
Teor de amido (%)		80,18±0,61 ^a	74,15±0,30 ^c	80,64±0,42 ^a	75,54±0,69 ^b
Rendimento (%)		24±1 ^c	31±3 ^b	30±1 ^b	60±5 ^a
Amilose (%)		42,82±1,26 ^b	52,58±0,79 ^a	38,50±1,12 ^c	37,17±1,89 ^c
Filmes	<i>L*</i>	32,33±2,05 ^b	30,00±0,82 ^b	21,33±1,25 ^c	78,00±1,82 ^a
	<i>ΔE</i>	72,14±1,85 ^b	74,29±0,33 ^b	82,60±1,74 ^a	25,10±1,37 ^c
	Opacidade (%)	29,51±1,21 ^b	30,32±0,83 ^b	34,21±1,09 ^a	18,42±0,90 ^c
	Tensão (MPa)	13,64±0,86 ^b	9,23±1,08 ^c	12,39±1,31 ^b	52,80±1,89 ^a
	Elongação (%)	2,20±0,49 ^c	3,31±0,51 ^b	1,92±0,27 ^c	5,35±0,65 ^a
	Módulo de Young (MPa)	11412±49 ^b	751±111 ^c	1126±136 ^b	1994±117 ^a
	Solubilidade (%)	33,66±1,05	37,96±0,84	27,86±1,50	30,14±1,38
	PVA (g.m⁻¹.s⁻¹.Pa⁻¹)	6,49±0,49 ^a	3,57±0,51 ^b	4,59±0,75 ^b	1,33±0,22 ^c
	Ângulo de contato (°)	41 ± 5 ^b	31 ± 4 ^c	40 ± 3 ^b	58 ± 2 ^a
	Fenólicos totais (mg GAE/ g material seco)	4,72±0,40 ^a	3,83±0,23 ^b	2,33±0,16 ^c	1,72±0,20 ^d
	Curcumina (mg/L)	187,83±3,88 ^a	189,69±4,16 ^a	151,75±7,37 ^b	65,53±8,90 ^c
	Demetox. (mg/L)	125,90±1,29 ^a	111,38±4,11 ^b	79,43±2,64 ^c	21,43±3,11 ^d
	Bisdemetox. (mg/L)	105,93±2,54 ^a	96,57±3,54 ^b	60,83±0,43 ^c	46,12±2,54 ^d
	AA_{ABTS} (μM Trolox/ g material seco)	156,75±2,79 ^a	144,06±4,36 ^b	126,03±1,86 ^c	46,76±4,23 ^d

a,b,c: letras diferentes entre si na mesma linha indicam diferença significativa entre os materiais ou entre os filmes, de acordo com o teste de Tukey (p < 0,05).

Analisando a Tabela 3.14, observa-se que o método por isolamento de amido possibilitou materiais com maior grau de pureza de amido (AS e KS), no entanto um menor rendimento que pelo método com tratamento físico-químico. Material B1 apresentou similar teor de amilose do amido de cúrcuma KS e ambos foram inferiores aos dos amidos AS e WS.

Os filmes elaborados com B1 apresentaram valores bem superiores de luminosidade e inferiores de diferença de cor e opacidade em relação aos filmes de amidos de cúrcuma.

Os filmes elaborados com material B1 apresentaram maior resistência, rigidez e flexibilidade, menor permeabilidade ao vapor de água e maior hidrofobicidade que os filmes elaborados com os amidos de cúrcuma. Estes filmes com B1 apresentaram solubilidade próxima a de filmes de amido KS. Os filmes elaborados com B1 apresentaram menor teor de compostos fenólicos, de curcuminóides e de atividade antioxidante, em relação aos filmes de amidos de cúrcuma.

Diante destes resultados, pode-se dizer que os filmes de material B1 apresentaram melhores propriedades mecânicas e funcionais, no entanto perdem para os filmes de amido de cúrcuma, em relação à propriedade ativa. Além disso, o método utilizando tratamento físico-químico tem a desvantagem de apresentar etapas mais complexas que envolvem mais reagentes e um maior tempo de processo que o método de isolamento de amido.

3.3.7.1 Microscopia de força atômica (AFM)

Diante do filme elaborado com B1 ter apresentado alta resistência e rigidez em relação aos filmes de amido de cúrcuma elaborados no Capítulo 2, foi realizado um estudo de rugosidade destes materiais com o auxílio de microscopia de força atômica (Figura 3.14). Dessa forma, pode-se saber mais em relação à integridade da matriz.

Figura 3.14. Microscopias de força atômica dos filmes elaborados com amido de cúrcuma AS (A) e com B1 (B)

(A)

(B)

A partir das microscopias apresentadas na Figura 3.14, determinou-se que os filmes elaborados com o amido de cúrcuma apresentaram elevação máxima de 0,33 μm e rugosidade 55 nm, enquanto que os filmes elaborados com B1 apresentaram elevação máxima de 0,12 μm e rugosidade de 15 nm. Diante destes resultados, comprova-se que o filme B1 obteve melhor incorporação e interação dos componentes presentes na matriz do que o filme de amido de cúrcuma, no qual resultou nas melhores propriedades mecânicas e funcionais para estes filmes.

4. Conclusão

O resíduo da extração do pigmento de cúrcuma tratado quimicamente permitiu a formação de filmes de material integral devido à liberação e eventual modificação do amido. O procedimento B1 (tratamento alcalino de 4 h acompanhado de branqueamento com clorito de sódio) permitiu maior rendimento e melhores propriedades mecânicas e funcionais para os filmes que B2 (tratamento alcalino de 4 h acompanhado de branqueamento com clorito de sódio). A pesquisa também comprovou que o tratamento mecânico ao reduzir o diâmetro de partícula conduziu um melhor desempenho dos procedimentos químicos subsequentes, o que resultou em filmes com melhores propriedades. O aumento da concentração de glicerol nos filmes preparados com B1 permitiu um aumento nos valores alongação dos filmes, embora tenha reduzido a tensão, o módulo de Young e aumentado a solubilidade e a permeabilidade ao vapor de água. Com o tratamento mecânico e químico houve melhor incorporação do material lignocelulósico à matriz do filme e liberação do amido, além de ter promovido uma oxidação do amido causando a formação de novos grupamentos (carboxílicos e carbonílicos), melhorando assim sua capacidade de formar gel, o qual permitiu melhorar as propriedades dos filmes. No entanto, apesar dos filmes elaborados com os amidos de cúrcuma apresentaram piores propriedades mecânicas e funcionais, estes filmes apresentaram a vantagem de possuir maior atividade antioxidante e exigirem menor tempo de preparo das matérias-primas e menor quantidade de reagentes.

5. Referências

- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HAIGLER, C. H. Changes in the cell wall and cellulose content of developing cotton fibers investigated by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 100, p. 9–16, 2014.
- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HEQUET, E. Fourier transform infrared spectroscopic approach to the study of the secondary cell wall development in cotton fiber. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 309–320, 2010.
- ADEBOWALE, K. O.; AFOLABI, T. A.; LAWAL, O. S. Isolation, chemical modification and physicochemical characterisation of Bambarra groundnut (*Voandzeia subterranean*) starch and flour. **Food Chemistry**, v. 78, n. 3, p. 305–311, 2002.
- ALLINGER, N. L. Química Orgânica. **Guanabara Dois, Rio de Janeiro**, v. 3, n. 4, p. 6, 1976.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M. Microcompósitos, nanocompósitos e coberturas a base de materiais biodegradáveis obtidos a partir do biri (*Canna indica* L.). **Tese de Doutorado -Engenharia de Alimentos - Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas**, 2012.
- AOAC. METHOD 920.151 E 923.03. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of official Analytical Chemists, 16th, Washington.**, 1997.
- AOAC. METHOD 926.86. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of Official Analytical Chemists, 18 th, Gaithersburg, Maryland**, 2005.
- ARAÚJO, J. Química de alimentos: teoria e prática. In: **Química de alimentos: teoria e**

- prática.** [s.l.] UFV, 2004.
- ASTM STANDARD D644-99. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In: **Annual book of ASTM Standards**. American Society fo Testing and Materials: Philadelphia: [s.n.].
- ASTM STANDARD D882-09. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: **Annual book of ASTM Standards**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.
- ASTM STANDARD E 96 -95. Standard test method for water vapor transmission of materials. In: **Annual book of ASTM Standards**. American Society fo Testing and Materials: Philadelphia: [s.n.].
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. **Fundamentals of molecular spectroscopy**. [s.l.] McGraw-Hill London, 1972.
- BEHERA, S. et al. Importance of chemical pretreatment for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 36, p. 91–106, ago. 2014.
- BELLO-PÉREZ, L. A. et al. Isolation and characterization of starch from seeds of *Araucaria brasiliensis*: a novel starch for application in food industry. **Starch-Stärke**, v. 58, n. 6, p. 283–291, 2006.
- BILIADERIS, C. G. **Physicochemical and functional aspects of starches and its derivates: short course**. México: Irapuato: [s.n.].
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911–917, 1959.
- BRAGA, M. E. M.; MORESCHI, S. R. M.; MEIRELES, M. A. A. Effects of supercritical fluid extraction on *Curcuma longa* L. and *Zingiber officinale* R. starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 63, n. 3, p. 340–346, 2006.
- BYUN, Y.; ZHANG, Y.; GENG, X. Plasticization and Polymer Morphology. **Innovations in Food Packaging**, v. 2, p. 87–108, 2014.
- CAMPOS, A. et al. Obtaining nanofibers from curauá and sugarcane bagasse fibers using enzymatic hydrolysis followed by sonication. **Cellulose**, v. 20, n. 3, p. 1491–1500, 2013.
- DASTMALCHI, K. et al. Edible neotropical blueberries: antioxidant and compositional fingerprint analysis. **Journal of Agricultural and food chemistry**, v. 59, n. 7, p. 3020–3026, 2011.
- DAUDT, R. M. et al. Comparative study on properties of edible films based on pin a (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.
- DEMIATE, I. M. et al. Relationship between baking behavior of modified cassava starches and starch chemical structure determined by FTIR spectroscopy. **Carbohydrate Polymers**, v. 42, n. 2, p. 149–158, 2000.
- DIAS, A. B. et al. Mechanical and barrier properties of composite films based on rice flour and cellulose fibers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 44, n. 2, p. 535–542, 2011.
- DIAS, A. R. G. Efeito de oxidantes, de ácidos orgânicos e da fração solúvel em água na propriedade de expansão do amido de mandioca fermentado. 2001.
- EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. Metodologia Científica: determinação da atividade antioxidante total em frutas pela caputra do radical livre ABTS. **Comunicado Científico**, p. 4, 2007.
- FRINGANT, C.; DESBRIERES, J.; RINAUDO, M. Physical properties of acetylated starch-based materials: relation with their molecular characteristics. **Polymer**, v. 37, n. 13, p. 2663–2673, 1996.
- GARCIA, M. A. et al. Electrically treated composite films based on chitosan and methylcellulose blends. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 722–728, 2009.

- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- GONZÁLEZ, N. D. L. Secagem convectiva de papel reciclado com incorporação de corantes naturais. 2012.
- GOUVEIA, E. R. et al. Validação de metodologia para a caracterização química de bagaço de cana-de-açúcar. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1500–1503, 2009.
- GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology. **Hamilton, R.J., Bhati, A (eds), Elsevier, Oxford Pergamon Press.**, v. 1, 2013.
- HILLIS, W. E.; SWAIN, T. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. II.—The analysis of tissues of the Victoria plum tree. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, n. 2, p. 135–144, 1959.
- HU, G.; CHEN, J.; GAO, J. Preparation and characteristics of oxidized potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, n. 2, p. 291–298, mar. 2009.
- HUNTERLAB. User's Manual. **Manual Version 1.5.**, 1997.
- IPT/SENAI. **Celulose e Papel. Tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. 2a. ed. São Paulo: [s.n.].
- JULIANO, B. O. A simplified assay for milled-rice amylose. **Cereal Science Today**, v. 16, p. 334–340, 1971.
- KARIM, A. A. et al. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (*Metroxylon sagu*) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 6, p. 1044–1053, 2008.
- KOWSALYA, R.; KRISHNAVENI, M. Extraction and antibacterial studies of curcumin. **Journal of Pure and Applied Microbiology**, v. 5, n. 1, p. 31, 2011.
- KUAKPETOON, D.; WANG, Y. Characterization of different starches oxidized by hypochlorite. **Starch-Stärke**, v. 53, n. 5, p. 211–218, 2001.
- KUAKPETOON, D.; WANG, Y.-J. Structural characteristics and physicochemical properties of oxidized corn starches varying in amylose content. **Carbohydrate Research**, v. 341, n. 11, p. 1896–1915, 2006.
- LOPEZ-RUBIO, A. et al. A novel approach for calculating starch crystallinity and its correlation with double helix content: A combined XRD and NMR study. **Biopolymers**, v. 89, n. 9, p. 761–768, 2008.
- LUO, F. et al. Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 563–568, 2009.
- MANIGLIA, B. C. Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de Cúrcuma. **Dissertação de Mestrado em Ciências, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras, Universidade de São Paulo (USP)**, p. 172, 2012.
- MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, maio 2014.
- MANIGLIA, B. C. et al. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1187e1195, 2015.
- MARTELLI, S. M. et al. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 39, n. 3, p. 292–301, 2006.
- MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. Guia de studio**. Cali, CIAT: CIAT, 1989.
- MARTINEZ, D. S. T.; ALVES, O. L. Interação de nanomateriais com biosistemas e a nanotoxicologia: na direção de uma regulamentação. **Ciência e Cultura**, v. 65, n. 3, p. 32–36, 2013.

- MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 220–227, 2012.
- MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, mar. 2012.
- NAGULESWARAN, S. et al. Amylolysis of large and small granules of native triticale, wheat and corn starches using a mixture of α -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 3, p. 864–874, 2012.
- NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.
- NELSON, M. L.; MARES, T. Accessibility and lateral order distribution of the cellulose in the developing cotton fiber1. **Textile Research Journal**, v. 35, n. 7, p. 592–603, 1965.
- NETO, W. P. F. et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from agro-industrial residue—soy hulls. **Industrial Crops and Products**, v. 42, p. 480–488, 2013.
- NISHIYAMA, Y.; LANGAN, P.; CHANZY, H. Crystal structure and hydrogen-bonding system in cellulose I β from synchrotron X-ray and neutron fiber diffraction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 31, p. 9074–9082, 2002.
- OH, S. Y. et al. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 3, p. 417–428, 2005.
- PARK, S. et al. Cellulose crystallinity index: measurement techniques and their impact on interpreting cellulase performance. **Biotechnology for biofuels**, v. 3, n. 1, p. 1, 2010.
- PAROVUORI, P. et al. Oxidation of potato starch by hydrogen peroxide. **Starch-Stärke**, v. 47, n. 1, p. 19–23, 1995.
- PELISSARI, F. M. et al. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681–690, mar. 2013.
- PEREIRA, J. M. **Oxidação do amido de milho com hipoclorito de sódio e peróxido de hidrogênio** Universidade Tecnológica Federal do Paraná, , 2014.
- SANGSEETHONG, K.; LERTPHANICH, S.; SRIROTH, K. Physicochemical properties of oxidized cassava starch prepared under various alkalinity levels. **Starch-Stärke**, v. 61, n. 2, p. 92–100, 2009.
- SANYANG, M. L. et al. Effect of plasticizer type and concentration on tensile, thermal and barrier properties of biodegradable films based on sugar palm (*Arenga pinnata*) starch. **Polymers**, v. 7, n. 6, p. 1106–1124, 2015.
- SILVA, P. **DESENVOLVIMENTO DE BLENDS DE AMIDO DE INHAME CODIFICADO COM QUITOSANA E PVA**, 2010.
- SILVA, G. DE O. DA et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. **Food Science and Technology (Campinas)**, p. 188–197, 2006.
- SMITH, R. J. **Production and use of hypochlorite oxidized starches** *Starch chemistry and technology* New York: Academic Press, , 1967.
- SOROKIN, A. B. et al. From native starch to hydrophilic and hydrophobic products: a catalytic approach. **Topics in catalysis**, v. 27, n. 1–4, p. 67–76, 2004.
- SPIER, F. Efeito dos tratamentos alcalino, ácido e oxidativo nas propriedades de amido de milho. p. 1–72, 2010.
- SUN, J. X. et al. Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. **Polymer Degradation and Stability**, v. 84, n. 2, p. 331–339, 2004.
- SUN, X.-F. et al. Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from

- barley straw. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 588–598, 2011.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1731–1738, 2011.
- TAPPI. T222 OM-22. Acid - insoluble lignin in wood and pulp. **Technical Association of Pulp and Paper Industry**, 2002.
- TORRES, B. B.; MARZZOCO, A. Bioquímica básica. **Rio de Janeiro: Guanabara Koohan**, 2007.
- TUKOMANE, T. et al. Preparation and Characterization of Annealed-Enzymatically Hydrolyzed Tapioca Starch and the Utilization in Tableting. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 1, p. 33–45, 2007.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, mar. 2011.
- WAKTE, P. S. et al. Optimization of microwave, ultra-sonic and supercritical carbon dioxide assisted extraction techniques for curcumin from *Curcuma longa*. **Separation and purification technology**, v. 79, n. 1, p. 50–55, 2011.
- WANG, B.; SAIN, M. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. **Composites Science and Technology**, v. 67, n. 11, p. 2521–2527, 2007.
- WANG, N.; YU, J.; MA, X. Preparation and characterization of thermoplastic starch/PLA blends by one-step reactive extrusion. **Polymer International**, v. 56, n. 11, p. 1440–1447, 2007.
- WANG, S. et al. Starch retrogradation: A comprehensive review. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**, v. 14, n. 5, p. 568–585, 2015.
- WURZBURG, O. B. Modified starches. **Food polysaccharides and their applications**, p. 87–118, 2006.
- XU, F. et al. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial crops and products**, v. 23, n. 2, p. 180–193, 2006.
- ZAMUDIO-FLORES, P. B. et al. Films Prepared with Oxidized Banana Starch: Mechanical and Barrier Properties. **Starch - Stärke**, v. 58, n. 6, p. 274–282, jun. 2006.
- ZAVAREZE, E. et al. Development of oxidised and heat-moisture treated potato starch film. **Food chemistry**, v. 132, n. 1, p. 344–350, 2012.
- ZHANG, Y.-R. et al. Preparation and properties of oxidized starch with high degree of oxidation. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2554–2562, mar. 2012.
- ZHAO, X.; LIU, D. Chemical and thermal characteristics of lignins isolated from Siam weed stem by acetic acid and formic acid delignification. **Industrial Crops and Products**, v. 32, n. 3, p. 284–291, 2010.

**Capítulo 4. ISOLAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE AMIDOS DE
MESOCARPO DE BABAÇU E SUA APLICAÇÃO
EM FILMES BIODEGRADÁVEIS**

1. Apresentação

Neste capítulo aborda-se o mesocarpo de babaçu que é um subproduto da extração do óleo de babaçu, rico em amido, e tem sido subutilizado como alimentação animal e biomassa. O objetivo deste estudo foi isolar amido de babaçu por três métodos: moagem em meio ácido (AS), em água (WS), em meio alcalino (KS). Estes materiais obtidos foram caracterizados em composição química, distribuição de partícula, microscopia eletrônica de varredura, cor, teor de compostos fenólicos, atividade antioxidante, espectroscopia de infravermelho, difração de raios-X, poder de inchamento e solubilidade e por fim, calorimetria diferencial de varredura. Com esse isolamento almeja-se expandir as opções de materiais provenientes destes resíduos para a aplicação em diferentes setores industriais. Dessa forma, estes amidos podem ser aplicados tanto como ingrediente alimentar, assim como filmes biodegradáveis.

A partir dos amidos de babaçu isolados e do mesocarpo de babaçu foram elaborados filmes e caracterizados em função de suas propriedades funcionais (umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, ângulo de contato, absorção de água), mecânicas (tensão, alongação e módulo de Young), ativas (fenólicos e atividade antioxidante), cristalinidade e microestrutura.

Neste capítulo apresenta-se também um estudo sobre o efeito dos plastificantes (glicerol, sorbitol, ureia e glicose) nas propriedades dos filmes elaborados com os amidos AS, WS e KS de babaçu. Novamente, as propriedades funcionais (umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, ângulo de contato, absorção de água), mecânicas (tensão, alongação e módulo de Young), ativas (fenólicos e atividade antioxidante) e cristalinidade dos filmes produzidos foram avaliadas.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

A farinha de mesocarpo de babaçu foi fornecida pela indústria “Coopaesp” (Esperantinópolis - Maranhão). Este material foi produzido durante a separação da semente de babaçu, que é utilizada para extração de óleo. A farinha de mesocarpo de babaçu foi transportada a Ribeirão Preto e armazenada em nosso laboratório a 10 °C. Os reagentes: hidróxido de sódio e ácido ascórbico P.A foram adquiridos pela Dinâmica – Química Contemporânea (São Paulo, Brasil). O radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) foi adquirido pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). Os plastificantes: glicerol, sorbitol, ureia e glicose foram adquiridos pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). A enzima alfa amilase (A3306) e amilo-glucosidase (A9913) foram adquiridas pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). A enzima protease (Brauzyn® 100) foi adquirida da ProzynBioSolutions (São Paulo, Brasil).

2.2 Extração do amido de babaçu

O amido de babaçu foi isolado utilizando três métodos: moagem em meio ácido (AS), em água (WS) e em meio alcalino (KS), tal como representado na Figura 4.1. A farinha de mesocarpo de babaçu foi embebida em solução de hidróxido de sódio a 0,25% no método alcalino (pH 10), em solução de ácido ascórbico 1% no método ácido (pH 3), e em água deionizada no método com água (pH 7), seguindo a proporção 1:2 (mesocarpo de babaçu: solução). A mistura resultante foi deixada em repouso a 10 °C durante 18 h. Em seguida, a mistura foi triturada durante 2 minutos em um liquidificador de alimentos (Philps Wallita, Brasil), em potência máxima. O material moído foi filtrado através de peneiras de aço inoxidável de malha 80, 200 e 270 mesh (Bertel, Brasil). O material retido foi reprocessado no liquidificador (4 vezes) e o material passante foi centrifugado em centrífuga Quimis (Q222RM, Brasil) à 1500 rpm por 10 min, 10 °C. Para a extração do amido em pH ácido ou alcalino, o material passante foi lavado e centrifugado, nas mesmas condições, até alcançar o pH 7.

Tanto o material retido (fração retida) quanto o material passante (amido) foram secos em estufa com circulação forçada (40 °C) (Quimis, Q314M292, Brasil) por 6 h e em seguida, foram moídos, peneirados (80 mesh) e armazenados em frascos âmbar, sob refrigeração (10 °C).

Figura 4.1. Procedimento empregado para isolar os amidos de babaçu através de moagem em meio ácido (AS), em água (WS) e em meio alcalino (KS)

2.3. Composição química

O teor de umidade, cinzas, proteínas, amido e amilose do mesocarpo de babaçu das frações retidas e dos amidos foram determinados segundo os métodos descritos no Capítulo 2.

A umidade e cinzas foram determinadas pela metodologia nº 920.151 e 92.303, respectivamente, da AOAC (1997). As proteínas foram determinadas pela metodologia nº 92.656 da AOAC (2005). Para a determinação de proteínas foi usado um fator de conversão

de 6,25. O conteúdo de lipídeos foi determinado de acordo com a metodologia de Bligh & Dyer (1959). O amido foi calculado por diferença (amido (%) = 100 – (fibra alimentar (%) + cinzas (%) + lipídeos (%) + proteínas (%)). O teor de amilose foi determinado pelo método colorimétrico de iodo, de acordo com a metodologia proposta por Juliano (1971) e adaptada por Martínez & Cuevas (1989). As análises foram realizadas em triplicata.

O teor de fibras foi determinado segundo o método n° 985.29 da AOAC (1990), descrito por Prosky (1999). A amostra (1 g) desengordurada foi agitada com 50 mL de solução tampão fosfato (pH 6) por 30 minutos a temperatura ambiente e depois por 30 minutos a 60 °C. Em seguida, adicionou-se 100 µL de alfa amilase (A3306). A solução permaneceu em banho-maria a 100 °C, sob vigorosa agitação, por 15 minutos e depois foi resfriada a temperatura ambiente. O pH da amostra foi ajustado a 7,5 com solução de NaOH (0,275 M). A amostra foi então aquecida sob constante agitação em banho a 60 °C. Em seguida, adicionou-se 100 µL de solução de protease (Brauzyn® 100), e foi mantida em constante agitação por 30 minutos. O pH foi ajustado entre 4,0 - 4,6 com solução de HCl (0,325 M). Em seguida, adicionou-se 300 µL de solução enzimática de amilo-glucosidase (A9913) sob agitação por 30 minutos a 60 °C. Adicionou-se 280 mL de etanol (95%), resfriou-se e deixou-se em repouso por 60 minutos a temperatura ambiente. Filtrou-se o sólido em papel filtro (Unifil, Brasil) e procedeu-se a lavagem com 20 mL de etanol 78%, 10 mL etanol 95% e finalmente duas vezes com 10 mL de acetona. A amostra foi seca em estufa a 105 °C até massa constante. A determinação foi realizada em quadruplicada. O teor de proteínas e cinzas foi determinado para cada material sólido obtido depois da reação enzimática para correção do teor de fibras. A determinação do teor de cinzas e proteínas foi realizada de acordo com as metodologias já descritas.

Para a determinação do teor de fibras do branco foi realizado todo o procedimento sem a amostra. Também foi determinado o teor de cinza e proteínas do branco (papel filtro). As fibras do branco (papel filtro sem amostra) foram determinadas utilizando a Equação 4.1:

$$B = w_{rt} - P_B - C_B \quad (4.1)$$

Sendo:

B: massa de fibras do branco (g); w_{rt} : massa do resíduo total gerado pelo branco (g); P_B : massa de proteínas do branco depois do tratamento enzimático (g); C_B : massa de cinzas do branco depois do tratamento enzimático (g).

O cálculo do teor de fibras alimentares das amostras foi calculado de acordo com a Equação 4.2:

$$W_{F.A.}(g) = [m - P - C] - B \quad (4.2)$$

Sendo:

$W_{F.A.}$: massa de fibra alimentar da amostra desengordurada (g); m : massa do resíduo total da amostra desengordurada depois do tratamento enzimático (g); P : massa de proteínas do resíduo depois do tratamento da amostra desengordurada (g); C : massa de cinzas do resíduo total depois do tratamento da amostra desengordurada (g); B : fibras do branco.

O teor de fibras alimentares total foi calculado de acordo com a Equação 4.3:

$$TDF_{(b.s)}(\%) = \frac{W_{F.A.}}{W_{a.d.}} [100 - L_{(b.s)}] \quad (4.3)$$

Sendo:

$TDF_{(b.s)}$: teor de fibras por 100 g de amostra seca; $W_{F.A.}$: massa de fibra alimentar da amostra desengordurada (g); $W_{a.d.}$: massa de amostra desengordurada; $L_{(b.s)}$: a porcentagem de lipídeos da amostra em base seca.

2.4 Distribuição do tamanho de partícula e morfologia dos amidos

Os tamanhos das partículas dos amidos (AS, WS e KS) foram determinados através do analisador de tamanho de partícula por difração laser Beckman Coulter LS 13320 (Beckman Coulter, Inc., Fullerton, CA) disponível na Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto - USP. A morfologia dos amidos foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), como descrito no Capítulo 2, item 2.4.

2.5 Cor

A cor do mesocarpo de babaçu, das frações retidas, dos amidos e dos filmes foram determinadas usando um colorímetro portátil MiniScan XE (Hunterlab - Riston, Virgínia, EUA) de acordo com o método Hunterlab (1997), como descrito no Capítulo 2, item 2.5.

2.6 Quantificação de compostos fenólicos totais

Os compostos fenólicos totais do mesocarpo de babaçu, das frações retidas, dos amidos e dos filmes foram determinados pelo método colorimétrico Folin-Ciocalteu de acordo com a metodologia proposta por Hillis & Swain (1959), como descrita no Capítulo 2, item 2.6.

2.7 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante do mesocarpo de babaçu, das frações retidas, dos amidos e filmes foi determinada segundo o método DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) de acordo com a metodologia de (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2012). A atividade antioxidante foi medida a partir do radical estável 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH). O reagente DPPH apresenta coloração roxa e ao ser capturado pelo radical, sofre descolorimento e adquire a cor amarela (Figura 4.2). Preparou-se as amostras pesando aproximadamente 100 mg dos filmes e adicionando-se 2 mL de metanol, deixando em agitação durante 3 horas à temperatura ambiente e protegido da luz. Em seguida, coletou-se 500 µL do sobrenadante e adicionou-se a outro recipiente com 2 mL de solução metanólica de DPPH 0,06 mM. Agitou-se a mistura por 30 minutos à temperatura ambiente e protegida da luz.

O DPPH remanescente foi determinado por absorbância a 517 nm usando espectrofotômetro. O controle foi preparado com 500 µL de metanol com 2 mL de solução metanólica de DPPH (0,06 mM) e o branco utilizado foi o metanol.

A atividade antioxidante dos filmes foi determinada a partir da Equação 4.4, e expressa em porcentagem de atividade antioxidante (%AA) (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2012):

$$AA (\%) = 100 \left(1 - \frac{A_{amostra}}{A_{controle}} \right) \quad (4.4)$$

Sendo:

AA: atividade antioxidante das amostras; $A_{amostra}$: absorbância da solução da amostra;
 $A_{controle}$: absorbância da solução controle.

Figura 4.2. Reação de captura do radical DPPH pelo agente antioxidante DPPH na forma radicalar (cor violeta) e não radicalar (cor amarela), Fonte: (MENDOZA PREZ; ALEJANDRO, 2013)

2.8 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (ATR -FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu, modelo IR Prestige-21 (Kyoto, Japan) com transformada de Fourier no modo de reflectância total atenuada (ATR). As análises foram realizadas nas seguintes condições: região de 4000 a 650 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} , com 20 varreduras.

2.9 Difração de raios-X (DRX)

Os amidos isolados de babaçu (AS, WS e KS) foram desidratados em dessecador com sílica gel por 7 dias (para a retirada da umidade), colocados em suporte de alumínio e analisados à temperatura ambiente, utilizando-se um difratômetro de raios-X Siemens (Siemens, modelo D5005, Baden-Württemberg, Alemanha), operando com filtro monocromático, radiação $K\alpha$ de cobre, corrente de 30 mA e voltagem de 40 kV, sendo a velocidade de varredura de 0,02° por segundo, com ângulo 2θ variando de 2° a 50° (2θ). O índice de cristalinidade (%) dos materiais foi quantitativamente estimado como a razão entre a área cristalina para a área total do difratograma, seguindo o método de Nara & Komiya (1983) e usando o software *Origin 8.1* (OriginLab Corporation, Massachusetts, EUA).

2.10 Poder de Inchamento e Solubilidade dos amidos

O poder de inchamento e a solubilidade dos amidos foram determinados segundo a metodologia descrita por Li & Yeh (2001) como descrito no Capítulo 2, item 2.10.

2.11 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Os amidos tiveram suas propriedades térmicas determinadas utilizando um equipamento de DSC TA 2010 controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) acoplado a um acessório de refrigeração crioscópica. Suspensões de amido (10%) foram pesadas em balança analítica e colocadas em cápsulas de alumínio (TA Instruments, pans, #900793,901). As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/min, entre 25 a 120 °C, em ambiente inerte (45 mL/min de N₂). Foi utilizado, para referência, uma cápsula vazia, e o equipamento foi calibrado com amostra de índium (T_m= 156,6 °C e Δm = 28,71 J/g) (TA Instruments). As temperaturas do intervalo de gelatinização: T_i (temperatura de início), T_p (temperatura pico de gelatinização), T_f (temperatura final) e ΔH referido a entalpia de gelatinização foram obtidas pelo software *Universal Analysis 2000* (TA Instruments, New Castle, Inglaterra).

2.12 Produção dos filmes de babaçu

Os filmes foram elaborados por método *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). Inicialmente foi preparada uma suspensão de 4% de mesocarpo de babaçu ou de amido (m/m) em água deionizada, e homogeneizada por 10 minutos utilizando um Ultra-Turrax (Dispersor Extratur®, QUIMIS, Brasil). Em seguida, a suspensão foi aquecida a 81 °C sob agitação magnética (IKA® C-MAG HS7-Marconi) por 45 minutos, adicionou-se o plastificante (19 g plastificante/ 100 g de amido) e aqueceu-se por mais 15 minutos. Foram elaborados filmes com quatro diferentes tipos de plastificantes: glicerol, sorbitol, glicose e ureia. Em seguida, a solução passou pelo banho de ultrassom (Ultracleaner 1400, Uniquer - Brasil) por 10 minutos para a retirada de bolhas. Posteriormente, a solução foi adicionada nas placas de acrílico mantendo a gramatura de 0,15 g/m². Em seguida, os filmes foram secos durante 12 h em estufa com circulação forçada (Q314M, QUIMIS ®) a 35°C e 45% UR em uma estufa (BOD modelo SL 200-364, marca SOLAB® (Piracicaba – Brasil)). Os filmes secos foram cortados em moldes e acondicionados em dessecadores a 58% UR (solução saturada de NaBr) e temperatura ambiente.

2.13 Propriedades dos filmes

2.13.1. Espessura, opacidade, propriedades mecânicas, propriedades funcionais

A espessura, opacidade, propriedades mecânicas, propriedades funcionais (umidade, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, molhabilidade dos filmes) dos filmes foram determinados segundo os métodos descritos no Capítulo 2. Dessa forma, neste capítulo os métodos serão menos detalhados que no Capítulo 2. A **espessura** dos filmes pré-condicionados (58% UR, 25 °C) foi avaliada através da espessura média resultante de 10 medições em posições aleatórias usando um micrômetro digital Zaus Precision de ponta plana (com resolução de 1 µm).

A **opacidade** foi determinada segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil Miniscan XE (Hunterlab).

O **teste mecânico** de tração dos filmes foi realizado em um Texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument) empregando-se o software do equipamento “Texture Expert” versão 1.22. As análises foram realizadas em quintuplicata. A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM D882-09 (ASTM, 2009).

O teor de **umidade** nos filmes foi determinado segundo a técnica da ASTM D644-94 (ASTM, 2004). As amostras foram colocadas em pesa filtros e levadas à estufa (*Quimis, Q314M292, Brasil*) a 105 °C por 24 horas.

A **solubilidade** em água foi calculada como a percentagem de matéria seca do filme solubilizado após imersão durante 24 horas em água a 25 ± 2 °C (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992) como descrito por Tapia-Blácido; Sobral; Menegalli (2011).

O teste de **permeabilidade ao vapor de água** (PVA) foi realizado utilizando o método padrão ASTM E96-95 modificado (ASTM, 1995).

Determinou-se a **molhabilidade** por medições de ângulo de contato utilizando o equipamento OCA -20 Dataphysics (OCA 20, Dataphysics, Alemanha).

As análises de opacidade, umidade, solubilidade, permeabilidade o vapor de água e molhabilidade (ângulo de contato) foram realizadas em triplicata.

2.13.2 Absorção de água

As análises de absorção de água foram realizadas de acordo com Dufresne; Dupeyre; Vignon (2000). Amostras de filmes (20 mm x 20 mm) foram condicionadas a 25 °C em dessecador contendo solução saturada de sulfato de sódio (UR 95%). Durante as primeiras 12 h, as amostras foram pesadas a cada hora. Em seguida, foram pesadas a cada 12 h até o

equilíbrio ser atingido. Este ensaio foi realizado em triplicata. A absorção de água foi calculada conforme a Equação 4.5:

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (4.5)$$

Sendo:

m_t : massa no tempo t (g); m_0 : massa do sólido seco após secagem durante 24 h a 105 °C (antes da exposição a 95% de UR).

2.13.3 Microscopia eletrônica de varredura

Os filmes foram condicionados em dessecadores com sílica gel por sete dias para a retirada da umidade. Foram cortados pedaços de filmes de maneira que o corte ocorresse naturalmente, apenas com a tensão gerada ao dobrar o filme, sem o uso de aparatos como tesouras ou lâminas que pudessem prejudicar a estrutura natural do material. Tomou-se o cuidado de colocar o filme com a superfície exposta à secagem para cima nos suportes de alumínio. Em seguida, os materiais foram cobertos com ouro por meio de pulverização catódica (Bal-Tec SCD 050). Empregou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca ZEISS modelo EVO-50, sob voltagem de aceleração de 20 kV para a análise das amostras.

2.14 Análises Estatísticas

Uma análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey de comparações múltiplas com um nível de significância de 5% foram realizados usando o software *Statistica* 12.0 para comparação das características das matérias primas e das propriedades dos filmes de amido isolados.

3. Resultados e Discussão

3.1 Aspecto visual e cor

A Figura 4.3 apresenta o aspecto visual do mesocarpo de babaçu, dos amidos e das frações retidas obtidas pelos diferentes métodos de isolamento do amido de babaçu.

Figura 4.3. Aspecto visual do mesocarpo de babaçu, das frações retidas e dos amidos de babaçu AS, WS e KS

O mesocarpo de babaçu proveniente da empresa Coopaesp apresentou-se como um pó fino com coloração bem clara. Após os métodos de isolamento, notou-se que os amidos se apresentaram como pós bem mais finos e menos coloridos que as frações retidas. Parâmetros de cor (L^* , a^* , e b^*) e diferença de cor (ΔE^*) do mesocarpo de babaçu, dos amidos e das frações retidas resultantes dos diferentes métodos de isolamento do amido de babaçu estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Parâmetros de cor (L^* , a^* , e b^*) e diferença de cor (ΔE^*) dos materiais de babaçu

<i>Material</i>		<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	<i>ΔE*</i>
Mesocarpo de babaçu		$64,02 \pm 0,17$	$7,26 \pm 0,25$	$23,69 \pm 0,32$	$37,81 \pm 0,30$
Amido	AS	$68,78 \pm 0,09^{aA}$	$8,43 \pm 0,05^{bB}$	$18,37 \pm 0,05^{bB}$	$30,74 \pm 0,20^{bB}$
	WS	$68,41 \pm 0,10^{aA}$	$6,01 \pm 0,02^{cB}$	$18,27 \pm 1,29^{bA}$	$31,00 \pm 0,96^{bB}$
	KS	$64,78 \pm 0,07^{bA}$	$10,53 \pm 0,20^{aB}$	$22,17 \pm 0,13^{aA}$	$34,67 \pm 0,25^{aB}$
Fração Retida	AS	$57,25 \pm 0,66^{aB}$	$9,42 \pm 0,28^{cA}$	$18,61 \pm 0,92^{cA}$	$41,40 \pm 1,22^{cA}$
	WS	$54,60 \pm 0,43^{bB}$	$12,69 \pm 0,09^{aA}$	$23,25 \pm 0,18^{aA}$	$46,60 \pm 0,45^{bA}$
	KS	$49,98 \pm 0,26^{cB}$	$11,91 \pm 0,09^{bA}$	$20,62 \pm 0,15^{bB}$	$49,23 \pm 0,38^{aA}$

a, b, c: letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os amidos e entre as frações retidas obtidas pelos diferentes métodos de extração de amido, como revelado pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

A,B: letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre o amidos e a fração retida obtidas pelos mesmo método de extração de amido, como revelado pelo Teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 4.1 nota-se que todos os materiais apresentaram o parâmetro b^* positivo e maior do que o parâmetro a^* , o que indica a predominância de tons amarelados nestas amostras. Nota-se também que as frações retidas apresentaram maiores e valores de parâmetro a^* e menores valores de L^* do que os amidos. Estes materiais apresentaram também maior diferença de cor, apresentando-se mais escuro do que os amidos. Por outro lado, os amidos foram mais claros, com menos coloração ($<\Delta E^*$) do que o mesocarpo de babaçu. Este comportamento pode estar relacionado a pureza do material, pois materiais mais puros em amido apresentam maior luminosidade, devido à presença de menos componentes como fibras, proteínas e lipídeos que podem contribuir para a diminuição da luminosidade e aumento de diferença de cor no material. Comportamento semelhante foi encontrado por Pelissari et al. (2012) que obtiveram maior luminosidade e menor presença de cor para o

amido de banana (L^* : 90,9, ΔE : 9,9) que é mais puro que a farinha de banana (L^* : 86,6, ΔE : 16,5).

Outro fator que afetou os parâmetros de cor dos materiais foram os pHs dos meios utilizados nos métodos de isolamento de amido de babaçu. O amido e fração retida KS apresentaram menor luminosidade e maior presença de cor que os demais materiais. Isso ocorreu possivelmente devido à presença do meio alcalino que pode ter ocasionado oxidação dos compostos fenólicos associados com cromóforos, produzindo um material mais escuro (OLIVEIRA, 2015). Os amidos AS e WS apresentaram similar luminosidade e diferença de cor, o que indica que os meios ácido e neutro não afetaram nos grupos cromóforos presentes. No entanto, nota-se que a fração retida AS apresentou maior luminosidade possivelmente devido ao seu maior grau de pureza em relação a fração retida WS (Tabela 4.2).

3.2 Composição química

A Tabela 4.2 apresenta a composição química do mesocarpo de babaçu, amidos e frações retidas obtidos pelos diferentes métodos de isolamento de amido.

Tabela 4.2. Composição química do mesocarpo de babaçu, amidos e frações retidas de babaçu (AS, WS e KS)
(g/100 g farinha)

<i>Material</i>		<i>Umidade*</i>	<i>Cinzas</i>	<i>Lipídeos</i>	<i>Proteínas</i>	<i>Fibras</i>	<i>Amido</i>	<i>Amilose</i> (g /100 g amido)	<i>Rendim.</i> (%)
<i>Mesocarpo de babaçu</i>		10,53 ± 0,43 ^b	1,04 ± 0,11 ^a	1,51 ± 0,04 ^a	1,77 ± 0,06 ^c	11,11 ± 0,42 ^a	84,57 ± 0,44 ^e	37,93 ± 1,04 ^a	-
<i>Amido</i>	<i>AS</i>	10,73 ± 0,32 ^{bA}	0,29 ± 0,07 ^{cA}	0,08 ± 0,02 ^{bB}	1,36 ± 0,10 ^{dB}	2,98 ± 0,19 ^{dB}	95,29 ± 0,23 ^{bA}	21,29 ± 0,96 ^{cA}	72 ± 2 ^{bA}
	<i>WS</i>	15,09 ± 1,65 ^{aA}	1,13 ± 0,12 ^{aA}	1,75 ± 0,36 ^{aA}	1,38 ± 0,01 ^{dB}	3,70 ± 0,20 ^{cB}	92,04 ± 0,43 ^{cA}	36,56 ± 0,49 ^{aA}	65 ± 3 ^{cA}
	<i>KS</i>	14,80 ± 1,20 ^{aA}	1,12 ± 0,03 ^{aA}	0,13 ± 0,03 ^{bB}	1,16 ± 0,02 ^{eB}	0,59 ± 0,08 ^{eB}	97,00 ± 0,24 ^{aA}	24,82 ± 0,17 ^{bA}	85 ± 2 ^{aA}
<i>Fração Retida</i>	<i>AS</i>	10,63 ± 0,13 ^{bA}	0,18±0,03 ^{cA}	1,28 ± 0,23 ^{aA}	3,88 ± 0,51 ^{aA}	11,96± 0,69 ^{aA}	82,70 ± 0,89 ^{tB}	21,15 ± 1,10 ^{cA}	8 ± 2 ^{eB}
	<i>WS</i>	9,58 ± 0,89 ^{bB}	0,96 ± 0,23 ^{abA}	0,19 ± 0,07 ^{bB}	2,65 ± 0,07 ^{bA}	9,55 ± 0,47 ^{bA}	86,65 ± 0,53 ^{dB}	36,55 ± 0,83 ^{aA}	28 ± 3 ^{dB}
	<i>KS</i>	6,45 ± 0,86 ^{cB}	0,83 ± 0,06 ^{bB}	1,45 ± 0,07 ^{aA}	1,84 ± 0,08 ^{cA}	8,96 ± 0,72 ^{bA}	86,92 ± 0,73 ^{dB}	24,60 ± 0,42 ^{bA}	10 ± 2 ^{eB}

Processo de isolamento de amido usando moagem em meio: ácido (AS), neutro (WS), alcalino (KS). Rendim: rendimento.

*expresso em base úmida; Amido: obtido por diferença.

a, b, c: diferentes letras minúsculas na mesma coluna indicam diferença significativa entre os amidos ou entre as frações retidas, como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0.05$.

A, B: diferentes letras maiúsculas na mesma coluna indicam diferença significativa entre o amido e a fração retida obtidos pelo mesmo método de isolamento de amido, como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0.05$.

O mesocarpo de babaçu usado neste trabalho apresentou maior teor de amido e menor teor de proteína, fibras, lipídeos e cinzas que o mesocarpo de babaçu caracterizado por Baruque Filho; Maria da Graca & Sant'anna (2000) (amido: 50%, proteína: 2,3%, fibra: 10%, lipídeos: 2,8%, e cinzas: 1,3%). Cinelli et al. (2014) também caracterizou a farinha de mesocarpo de babaçu (amido: 60%, proteína: 3%, e fibras: 37%) obtendo também diferentes valores de composição. Essa discrepância na composição química da farinha do mesocarpo de babaçu pode ocorrer devido aos diferentes tipos de processamento que cada fruto sofreu ou também a diferença de espécies de babaçu envolvidas. Entretanto, em geral, todas as caracterizações indicam que o mesocarpo de babaçu é um material rico em amido.

Os métodos de isolamento permitiram obter materiais bem puros em amido. Em destaque para o método KS que permitiu um amido mais puro (97%) e um maior rendimento (85%) do que os métodos WS e AS. As frações retidas, subprodutos da extração de amido, também apresentaram elevado conteúdo de amido (AS ~ 83%, WS ~ 87%, KS ~ 87%), mas com uma maior presença dos outros componentes como fibras, proteínas e lipídeos que causaram o aprisionamento dos grânulos de amido, tornando a extração de amido menos eficiente. As frações retidas possuem aglomerados dessas estruturas e por possuírem maior tamanho que o amido são retidas pelas peneiras.

O método AS resultou em amido com menor teor de cinzas do que os amidos isolados pelos métodos KS e WS. Isso indica que o pH ácido permitiu maior solubilização das cinzas do que os outros meios.

Os amidos isolados pelos métodos AS e KS apresentaram menor teor lipídico do que o amido obtido pelo método WS. De acordo com Allinger (1976), meios ácidos e alcalinos pode causar hidrólises rompendo a ligação éster de lipídeos. Para a hidrólise ácida, o meio ácido catalisa a reação de ruptura da ligação éster presente nos lipídeos, resultando em ácido graxo e álcool. A hidrólise alcalina é conhecida também por saponificação, que consiste na reação da base com o lipídeo de forma a romper a ligação éster e resultar na formação de um sal orgânico e um álcool (GUNSTONE; NORRIS, 2013).

O amido obtido pelo método KS apresentou menor teor proteico do que os amidos obtidos pelos outros métodos. O pH alcalino promoveu maior solubilização da proteína do que o meio ácido ou o meio neutro. Isso indica que o ponto isoelétrico (pI) das proteínas presentes no mesocarpo de babaçu está fora do intervalo do pH alcalino trabalhado. Pois no pI, as proteínas apresentam menor solubilidade por possuírem igual número de cargas positivas e negativas (carga igual à zero), apresentando máxima interação eletrostática entre

os grupos carregados e interação mínima com a água, ocorrendo agregação e precipitação (TORRES; MARZZOCO, 2007).

Belhadi et al., 2013 & Palacios-Fonseca et al. (2013) também notaram que lipídeos e proteínas foram mais solúveis em pH alcalino na extração de amido de milho e sorgo, respectivamente.

O método KS foi o mais eficiente para remover fibras, o amido obtido por este método apresentou o menor teor de fibra alimentar. Por outro lado, o método WS foi o menos eficiente, pois o amido obtido por este método apresentou o maior teor de fibra alimentar. O meio alcalino pode atuar clivando a lignina por saponificação dos grupos éster (LI et al., 2012; MACHADO et al., 2000) e também romper as ligações entre a lignina, celulose e hemicelulose, permitindo a fragmentação dos polímeros de hemicelulose (GÁSPÁR; KÁLMÁN; RÉCZEY, 2007; MANDAL; CHAKRABARTY, 2011). Apesar do método ácido não ser tão eficiente como o alcalino, foi mais eficiente que o método WS na remoção de fibras. De acordo com Castro & Pereira (2010) o meio ácido também pode agir hidrolisando as fibras, atacando principalmente estruturas de celulose, produzindo açúcares (glucose e celobiose) que são solúveis no meio.

A farinha de mesocarpo de babaçu apresentou conteúdo similar de amilose ao do amido e fração retida obtidos pelo método WS, no entanto, os amidos e as frações retidas obtidos pelos métodos KS e AS apresentaram menor teor de amilose. De acordo com Karim et al. (2008), os meios alcalino e ácido podem promover a hidrólise de estruturas de amido, atacando preferencialmente a região amorfa do grânulo (correspondendo principalmente ao polímero de amilose), promovendo a lixiviação/degradação destas estruturas.

Pelos resultados, podemos concluir que os métodos KS e AS promoveram um processo mais intenso de lixiviação / degradação da amilose. Isso pode ocorrer devido a uma menor incidência de complexos de amilose – lipídeo no amido KS e AS do que WS. O complexo lipídico com amilose pode atuar protegendo esta estrutura de sofrer ataque alcalino ou ácido (WANG; COPELAND, 2015). O método AS resultou num amido com o menor teor de amilose. A concentração e o tipo de solução ácida utilizada atacaram mais a estrutura de amilose do que a solução alcalina. Os íons de hidrogênio da solução ácida podem penetrar mais através das estruturas da dupla hélice do amido do que os íons hidroxila a partir da solução alcalina, promovendo uma maior ruptura de polímeros de amilose (NAKAZAWA; WANG, 2004). Palacios-Fonseca et al. (2013) notaram que o amido de milho extraído com

moagem em meio ácido também resultou em menor teor de amilose que em meio neutro (25,25 e 24,40%, respectivamente).

Valores de amilose dos materiais de babaçu, tanto os amidos quanto as frações retidas e o mesocarpo de babaçu, foram maiores que o amido (17,8%) ou a farinha (19,3%) obtida partir do mesocarpo de fruto de pêssgo (VALENCIA et al., 2015).

3.3 Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante

A Tabela 4.3 apresenta o teor de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante pelo método DPPH do mesocarpo de babaçu, dos amidos e das frações retidas de babaçu (AS, WS e KS) resultantes dos diferentes processos de isolamento de amido.

Tabela 4.3. Teor de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos amidos e das frações retidas de babaçu (AS, WS e KS)

<i>Material</i>		<i>Compostos fenólicos totais (mg GAE/ 100 g material)</i>	<i>Atividade antioxidante (%)</i>
Mesocarpo de babaçu		$98,3 \pm 2,3^a$	$63,4 \pm 1,5^c$
Amido	AS	$77,0 \pm 2,0^{bA}$	$72,3 \pm 0,9^{aA}$
	WS	$63,7 \pm 3,1^{cA}$	$66,8 \pm 2,1^{bA}$
	KS	$8,2 \pm 0,1^{fA}$	$68,7 \pm 1,0^{bA}$
Fração retida	AS	$20,3 \pm 0,4^{dB}$	$71,5 \pm 0,8^{aA}$
	WS	$12,8 \pm 0,1^{eB}$	$63,4 \pm 1,1^{cA}$
	KS	$5,8 \pm 0,1^{gB}$	$66,4 \pm 2,4^{bA}$

a, b, c, d, e, f, g: letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre todos os materiais, tal como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0,05$.

A, B: letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre o amido e a fração retida obtida pelo mesmo método de extração do amido, como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0,05$.

O mesocarpo de babaçu, os amidos e as frações retidas de babaçu foram capazes de decorar a solução com o radical DPPH, atestando assim a capacidade antioxidante destes materiais. A atividade antioxidante presente nos materiais de mesocarpo de babaçu foi atribuída a presença de compostos fenólicos, como relatado por Vieira; Sousa; Lima (2011). Estes autores verificaram um conteúdo de compostos fenólicos totais de $98,31 \pm 2,30$ mg de GAE / 100 g de amostra para o extrato alcoólico de mesocarpo de babaçu, que está próximo ao valor obtido neste trabalho ($98,3$ mg GAE / 100 g de amostra).

Pelos resultados, nota-se que o teor total de compostos fenólicos dos amidos extraídos AS, WS e KS foi menor do que o conteúdo de compostos fenólicos total do mesocarpo de

babaçu, o que indica que os processos de extração do amido causaram perda destes compostos (Tabela 4.3).

A fração retida e o amido KS apresentaram menores conteúdos de compostos fenólicos totais que as respectivas frações retidas e os amidos dos demais métodos. Isso aconteceu possivelmente porque a extração em meio alcalino pode ter promovido a formação de grupos fenóxidos a partir de compostos fenólicos associados a cromóforos que reagem com o ar por oxidação, o que produziu um material mais escuro em comparação com os materiais obtidos em moagem em água ou em meio ácido e confirmada na avaliação da cor (Tabela 4.1) (OLIVEIRA, 2015).

No caso do método de isolamento de amido com moagem em água, a água pode atuar como um solvente solubilizando parte dos compostos fenólicos presentes no mesocarpo de babaçu (VIEIRA; SOUSA; LIMA, 2011). No entanto, os amidos e as frações retidas AS apresentaram maior teor de compostos fenólicos que as respectivas frações retidas e os amidos dos demais métodos (WS e KS). De acordo com Oetari et al. (1996), a adição de ácido ascórbico reduz o processo de degradação de compostos fenólicos ao aumentar a estabilidade dos mesmos. Além do fato de que o ácido ascórbico apresenta ação antioxidante podendo proteger os fenólicos presentes (LI; FRANKE, 2009).

Apesar dos amidos e as frações retidas apresentarem menor teor de compostos fenólicos totais do que o mesocarpo de babaçu, a atividade antioxidante se manteve similar (WS e KS) ou maior (AS) que o material inicial. Esse comportamento indica que o mesocarpo de babaçu pode apresentar outros compostos com essa propriedade antioxidante. No entanto, estudos na literatura sobre a atividade antioxidante do mesocarpo de babaçu ainda são escassos.

3.4 Distribuição do tamanho de partículas e morfologia dos materiais de babaçu

A Figura 4.4 apresenta a distribuição do tamanho de partícula do mesocarpo de babaçu, dos amidos e das frações retidas de babaçu.

Figura 4.4. Distribuição do tamanho de partícula dos (A) amidos AS, WS e KS e do (B) mesocarpo de babaçu e das frações retidas (AS, WS e KS)

Pela Figura 4.4 nota-se que os amidos AS, WS e KS apresentaram distribuição polimodal. Amido WS apresentou um pico principal com diâmetro médio de 13 µm e picos de menores intensidades com diâmetro médio de 1 e 36 µm. Amido AS apresentou um pico

menor no diâmetro médio de 1 μm e picos maiores em 40 μm e 122 μm . O amido KS apresentou um pico principal em diâmetro médio de 13 μm , um pico de menor intensidade em 1 μm e outros picos em 36 e 92 μm . Os maiores diâmetros de partícula obtidos para os amidos AS e KS são provenientes da presença de grânulos de amido aglomerados, conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 4.5 – E, F, G. Suortti; Gorenstein & Roger (1998) observaram que o processo de lixiviação da amilose é vulnerável ao ataque alcalino e ácido, pois ioniza os grupos hidroxila da glicose, rompendo as ligações mais fracas, e por fim produz um aumento de energia superficial no grânulo promovendo aglomeração de partículas.

Por outro lado, o mesocarpo de babaçu apresentou distribuição polimodal, com pequenos diâmetros de partícula (pico maior em 13 μm e menores em 1, 13, 30, 48, 70, e 101 μm). As frações retidas AS, WS e KS exibiram distribuição polimodal com um pico principal de diâmetros médio de 161, 111 e 147 μm , respectivamente. Conforme pode ser observado nas micrografias apresentadas na Figura 4.5 (B, C, D), as frações retidas contêm grânulos de amido aprisionados dentro das estruturas fibrosas, o que resulta em partículas com maior tamanho.

Figura 4.5. Microscopia eletrônica de varredura do mesocarpo de babaçu (A), das frações retidas (B, C, D) e dos amidos (E, F, G). Magnificação de 1500 x.

Mesocarpo de Babaçu

Fração Retida AS

Amido AS

Fracao Retida WS

Amido WS

Fração Retida KS

Amido KS

Nota-se na Figura 4.5(A) que o mesocarpo de babaçu apresenta grânulos de amido aprisionados entre fibras, proteínas e lipídeos, formando aglomerados. A aplicação dos processos de isolamento do amido de babaçu conseguiu romper esta estrutura fechada do mesocarpo de babaçu e por fim libertar os grânulos de amido dos compostos que o aprisionavam.

Pelas micrografias nas Figuras 4.5(B, C, D), nota-se que as frações retidas apresentaram maior presença de outros compostos além do amido, formando aglomerados que devido ao maior tamanho ficaram retidos nas peneiras durante os processos de isolamento de amido.

Já nas Figuras 4.5 (E, F, G), encontram-se grânulos de amidos sem presença visível de outros compostos, o que indica que os métodos utilizados para o isolamento do amido foram eficientes. Em geral, os grânulos de amido de mesocarpo de babaçu apresentaram formato oval e não exibiram quaisquer ranhuras. Comparando os amidos (Figura 4.5 (E, F, G)), o amido WS apresentou grânulos menos aglomerados e mais inteiros do que o amido KS e AS, conforme foi observado nos resultados de diâmetro de partícula. O tamanho dos grânulos de amido de babaçu medidos durante as micrografias variaram entre 10 a 15 μm , este valor é próximo ao encontrado por De Almeida et al., (2011).

3.5 Poder de inchamento e solubilidade

As Figuras 4.6 e 4.7 apresentam o poder de inchamento e a solubilidade respectivamente, dos amidos, mesocarpo de babaçu e das frações retidas.

O poder de inchamento e a solubilidade aumentaram gradualmente a partir de 65 °C para todos os materiais. Este comportamento está relacionado ao processo de gelatinização, que ocorre ao promover o aquecimento das suspensões de amido causando uma transição irreversível (GARCIA et al., 1997). Este processo corresponde ao rompimento da estrutura cristalina do amido devido ao relaxamento de ligações de hidrogênio e as moléculas de água interagir com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, causando um aumento do tamanho dos grânulos e solubilização parcial do amido (HOOVER, 2001). Avaliando a Figura 4.6, nota-se que a partir desta temperatura (65 °C), os grânulos se expandiram aumentando o seu poder de inchamento e a sua solubilidade.

Na Figura 4.6 (A, B) observa-se que a temperaturas maiores de 80 °C, o poder de inchamento do mesocarpo de babaçu, o amido WS e sua correspondente fração retida mantiveram-se constante, indicando o final do processo de gelatinização. Entretanto, as

frações retidas KS e AS precisaram maior temperatura (85 °C) para ter o seu poder de inchamento estabilizado. Por outro lado, os amidos KS e AS apresentaram um aumento crescente no poder de inchamento em altas temperaturas (até 95 °C).

O amido AS apresentou maior poder de inchamento (13,74 g/g), em seguida o amido KS (13,13 g/g) e por último o amido WS (9,85 g/g) (Figura 4.6A). Essa propriedade está associada ao teor de amilose do amido e ao seu grau de pureza. O maior teor de amilose no amido pode promover a formação de mais complexos amilose-lipídeo, que diminuem o poder de inchamento dos amidos (TESTER; KARKALAS; QI, 2004). Outro fator é que um alto teor de amilose não incha tanto devido à amilopectina ser a fração responsável pelo inchamento, sendo a amilose o fator diluente (SOARES, 2003). As áreas cristalinas mantêm a estrutura do grânulo e controlam o comportamento do amido com a água, fazendo com que o grânulo absorva uma quantidade limitada de água, embora seja constituído por polímeros solúveis ou parcialmente solúveis (CRUZ; CIACCO, 1982). O mais elevado teor de lipídeos, fibras e proteína provavelmente também diminuem o poder de inchamento dos grânulos de amido, devido a estes compostos estar interagindo com a amilose e amilopectina. Dessa forma, o amido WS inchou menos devido ao seu maior teor de amilose e seu menor grau de pureza.

A solubilidade dos amidos AS, WS e KS variaram de 2,31 a 15,67%, 2,33 a 12,21%, 1,99 a 13,36%, respectivamente (Figura 4.7). O teor de amilose também afetou nesta propriedade, visto que a solubilidade é consequência da lixiviação da amilose. O amido WS apresenta maior teor de lipídeos e de amilose, possuindo maior presença de complexos amilose-lipídeos. Segundo Olayinka; Adebawale & Olu-owolabi, (2008) e Tester; Karkalas; Qi (2004) a formação de complexos de amilose-lipídeo dentro do grânulo de amido poderia ser responsável pela redução da capacidade de inchamento e da solubilidade do amido, pois dificulta o processo de lixiviação da amilose.

Comparando os valores de solubilidade dos amidos com as correspondentes frações retidas nota-se que não apresentaram diferença significativa, o que indica que a presença de proteínas e fibras em maior teor não foi suficiente para afetar essa propriedade.

Figura 4.6. Poder de inchamento dos amidos (A), do mesocarpo de babaçu e das frações retidas (B) obtidas pelos diferentes métodos de isolamento de amido de babaçu

Figura 4.7. Solubilidade dos amidos (A) e do mesocarpo de babaçu e das frações retidas (B) obtidas pelos diferentes métodos de isolamento de amido de babaçu

3.6 Cristalinidade dos materiais por difração de raios-X

A Figura 4.8 apresenta os difratogramas de raios-X dos amidos, do mesocarpo de babaçu e das frações retidas.

Figura 4.8. Difratogramas de raios-X dos amidos (A), mesocarpo de babaçu e frações retidas (B) obtidas dos diferentes métodos de isolamento de amido de babaçu

Analisando a Figura 4.8, nota-se que todos os materiais exibiram os mesmos 6 picos, mas com diferentes intensidades em: 5,6, 12, 15, 17, 19, e 22° (2 θ). Os picos próximos a 5°, 17°, 19°, 22° (2 θ) são característicos de amido tipo B, normalmente encontrado em tubérculos, e os picos próximos a 12 e 15° são característicos de amido tipo A, geralmente encontrado em cereais (LIMA et al., 2012). Portanto, estes materiais apresentam característica de uma mistura de amido tipo A e B, chamado amido tipo C (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000). Amido tipo C é normalmente encontrado em amidos de raízes e legumes, mas também foi encontrado em amidos de frutas (PELISSARI et al., 2012) e de castanhas (CORREIA; BEIRÃO-DA-COSTA, 2012). A intensidade dos picos em torno de 20° é típico da presença de complexos amilose-lipídeo (LIN et al., 2016). O pico próximo a 20° (marcado com um círculo) foi um pouco mais intenso para o amido WS indicando maior presença destes complexos.

A partir dos difratogramas foram determinados os índices de cristalinidade dos materiais de mesocarpo de babaçu (Tabela 4.4).

Tabela 4.4. Índice de cristalinidade dos materiais de babaçu

<i>Materiais</i>		<i>Índice de cristalinidade (%)</i>
Mesocarpo de babaçu		23,54
Amido	AS	36,33
	WS	24,30
	KS	33,62
Fração Retida	AS	40,46
	WS	29,00
	KS	34,45

De acordo com Tukomane et al. (2007), nos grânulos de amido, a cristalinidade está associada com as duplas hélices presentes na amilopectina ramificada. Sendo o amido, o principal componente nestes materiais, pode-se associar o índice de cristalinidade essencialmente a esta estrutura. Dessa forma, o amido AS teve o maior índice de cristalinidade (36,33%) em comparação com o amido KS (33,62%), e com o amido WS (24,30%), devido ao maior teor de amilopectina neste amido e menor teor de amilose (20,93%, Tabela 4.2).

Em relação às frações retidas, o teor dos demais componentes além do amido está em maior porcentagem e podem contribuir no índice de cristalinidade. Os maiores teores de fibra e proteína contribuíram para a menor cristalinidade nas frações retidas (AS: 40,46%, WS: 29,00% e KS: 34,45%) em relação aos seus amidos correspondentes. O mesocarpo de babaçu apresentou índice de cristalinidade (23,54%) próximo a da fração retida WS, devido à aproximada composição destes materiais.

Pelissari et al. (2012) identificaram o mesmo comportamento quando compararam a cristalinidade de um material mais puro (amido – 22,8%) e um menos puro (farelo – 18,0%) de banana (*Musa paradisiaca*).

3.7 Grupos funcionais por Espectroscopia de Infravermelho

A Figura 4.9 apresenta os espectros de Infravermelho dos amidos e 4.10 das frações retidas e do mesocarpo de babaçu.

Figura 4.9. Espectros de absorção de Infravermelho dos amidos de babaçu

Figura 4.10. Espectros de absorção de Infravermelho das frações retidas e do mesocarpo de babaçu

Apesar das diferentes composições centesimais dos materiais, todas as amostras exibiram as mesmas bandas de absorção no espectro de infravermelho, porém com variações nas suas intensidades, como pode ser observado na Figura 4.9 e 4.10. Isso resulta da semelhança entre os compostos químicos presentes nestes materiais: lipídeos, proteínas, amido e fibras, diferenciando apenas nos teores de cada substância.

A banda larga em 3328 cm^{-1} pode ser atribuída às vibrações de estiramento das ligações O-H, pela presença de interações intra e intermoleculares das ligações de hidrogênio (BANWELL; MCCASH, 1972; OH et al., 2005; SILVERSTEIN et al., 2014).

A banda em 2921 cm^{-1} pode estar associada aos estiramentos simétricos de CH_2 e (NELSON; MARES, 1965; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2010) e pode estar associada principalmente a presença de celulose, proteínas e lignina (ABIDI; CABRALES; HEQUET, 2010). Por outro lado, de acordo com Kizil; Irudayaraj; & Seetharaman, a intensidade das bandas entre 2900 e 2800 cm^{-1} pode estar relacionada também às variações na quantidade de amilose e amilopectina presentes nos amidos, pois um menor teor de amilose resulta numa maior intensidade dessas bandas. Portanto, a associação desta banda com a

composição é bem mais complexa, por exemplo, o amido WS apresenta maior teor de amilose, o que resultaria em uma banda menos intensa, no entanto, apresenta menor grau de pureza, com mais proteínas e fibras, resultando em uma banda mais intensa. A intensidade das bandas resulta da contribuição final de todos os componentes presentes.

A absorção em 1610 cm^{-1} pode ser devido a vibração das moléculas de H_2O adsorvidas pelo material (LUO et al., 2009; ZHANG et al., 2007), como também ser atribuída ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{O}$ (amida I) em proteínas (FABIAN; SCHULTZ, 2000). A banda em 1320 cm^{-1} pode ser atribuída ao alongamento da ligação $\text{N}-\text{H}$ do grupo amida das proteínas e a flexão de $\text{C}-\text{H}$ da celulose (JIN et al., 2009; NELSON; MARES, 1965).

Bandas atribuídas às vibrações de carboidratos aparecem na região entre 1200 e 600 cm^{-1} (PELLISSARI et al., 2012). O ombro em 1150 cm^{-1} pode ser consequência do alongamento das ligações $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}$ presente nas moléculas de amido (KACURAKOVA et al., 2000). A banda muito intensa em 1080 cm^{-1} e pequena em 912 cm^{-1} é típica dos carboidratos e está relacionada às deformações $\text{C}-\text{OH}$ e CH_2 das moléculas de amidos (CAEL; KOENIG; BLACKWELL, 1973; KIZIL; IRUDAYARAJ; SEETHARAMAN, 2002).

3.8 Propriedades térmicas analisadas por DSC

A Figura 4.11 apresenta os termogramas obtidos por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) de suspensões (10%) de amidos de babaçu (AS, WS e KS).

Figura 4.11. Termograma de DSC de suspensões dos amidos de babaçu

A partir da Figura 4.11 obtiveram-se os as temperaturas de gelatinização (início – T_o , pico – T_p e final – T_f), intervalo de temperatura de gelatinização (GEL_{TR}) e entalpia de gelatinização ΔH dos amidos isolados (Tabela 4.5).

Tabela 4.5. Propriedades térmicas dos amidos de babaçu (AS, WS e KS)

<i>Amido</i>	<i>T_o (°C)</i>	<i>T_p (°C)</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>GEL_{TR} (°C)</i>	<i>ΔH (J/g)</i>
AS	67,10 ± 0,02 ^a	75,30 ± 0,10 ^a	85,70 ± 0,15 ^a	16,4	2,67 ± 0,05 ^a
WS	66,90 ± 0,01 ^b	73,52 ± 0,00 ^b	83,71 ± 0,20 ^c	13,2	2,28 ± 0,02 ^b
KS	66,16 ± 0,01 ^c	73,91 ± 0,06 ^c	85,26 ± 0,20 ^b	15,5	2,61 ± 0,02 ^a

T₀ = temperatura inicial, T_p = temperatura de pico, T_f = temperatura final, GEL_{TR} = taxa de gelatinização, 2(T_p - T₀), ΔH = entalpia de gelatinização.

a, b: letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os diferentes amidos de babaçu (p < 0.05).

Os termogramas registrados na análise por DSC das suspensões de amido revelaram um pico endotérmico relacionado com a gelatinização do amido, com diferenças significativas nos valores do intervalo de gelatinização (T_o, T_p e T_f) para os amidos AS, WS e KS. O amido KS apresentou maiores temperaturas de intervalo de gelatinização que o amido WS. Isso pode ter ocorrido de acordo com Noda et al. (1998), devido os grânulos de amido mais cristalinos apresentarem temperaturas de gelatinização mais elevadas. Assim, as maiores temperaturas de gelatinização verificadas para o amido AS confirmam o seu maior índice de cristalinidade.

A cristalinidade dos amidos afeta também a entalpia de gelatinização (ΔH): quanto mais ordenada for a estrutura, maior a energia necessária para clivar a estrutura (SANDHU et al., 2008). A maior cristalinidade dos amidos AS e KS resultaram numa maior estabilidade térmica para estes amidos, requerendo maior energia (ΔH) para gelatinizar do que o amido WS. Palacios-Fonseca et al. (2013) também observaram que as extrações de amidos de milho através dos métodos aquoso, alcalino e ácido produziram materiais com cristalinidades distintas e que o amido mais cristalino apresentou o maior valor de ΔH.

A composição do grânulo de amido (amilose: amilopectina), forma e tamanho do grânulo, a estrutura molecular da amilopectina (comprimento das cadeias) e o conteúdo de outros componentes, tais como proteínas, lipídios também podem influenciar a temperatura de gelatinização (PÉREZ-PACHECO et al., 2014).

Por outro lado, também pode-se atribuir a maior entalpia para o amido AS e KS o fato de apresentarem partículas mais aglomeradas que o amido WS, pois uma maior energia é necessária para clivar estruturas aglomeradas (AGAMA-ACEVEDO et al., 2014; CORAL et al., 2009; PELISSARI et al., 2012). A entalpia de gelatinização (ΔH) é uma propriedade que depende da fonte da planta. Por exemplo, os amidos de mesocarpo de babaçu apresentaram

valores de ΔH mais baixos quando comparado com o amido de milho (9,79 J / g) estudado por Xie et al., (2008) e com amido de castanha portuguesa (16,3 J / g) investigado por Nadiha et al., (2010).

Os valores de intervalo de gelatinização (GelTR) para os amidos AS e KS foram maiores do que para o amido WS, o que pode estar relacionado à estrutura mais cristalina, mais ordenada dos grânulos dos amidos AS e KS em comparação com amido WS. Isto implica que é necessária uma maior quantidade de calor para destruir toda a fase cristalina do amido AS e KS (PÉREZ-PACHECO et al., 2014). Além disso, a presença de tamanho de partículas menos uniformes e a presença de partículas mais aglomeradas nos amidos AS e KS também podem influenciar no intervalo de gelatinização (GelTR) (ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008).

3.9 Filmes biodegradáveis de babaçu

Esta etapa do trabalho consiste na elaboração de filmes de mesocarpo e dos amidos de babaçu (AS, WS e KS), para estudar a capacidade filmogênica destes materiais. Dessa forma, foram utilizadas as mesmas condições para a elaboração destes filmes, com o mesmo plastificante (glicerol), variando apenas as matérias primas de babaçu, de forma a poder avaliá-las.

3.9.1 Aspecto visual e propriedades ópticas dos filmes

Na Figura 4.12 está apresentado o aspecto visual dos filmes de mesocarpo de babaçu e dos amidos AS, WS e KS.

Figura 4.12. Aspecto visual dos filmes elaborados com mesocarpo e os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Os filmes, em geral, apresentaram boa aparência sem a presença de fraturas ou ranhuras sendo facilmente retirados dos moldes, sem apresentar característica pegajosa. Os filmes de amido de babaçu exibiram uma matriz homogênea, sem pontos de aglomeração. No entanto, o filme de mesocarpo de babaçu apresentou pontos escuros, sendo um indício de que se trata de um material menos puro, com a presença de aglomerados, como foi observado na composição química. Observando a Figura 4.12, podemos ver os quadros brancos e pretos por trás dos filmes, o que indica que estes filmes apresentaram transparência, mesmo o elaborado com mesocarpo de babaçu que é um material menos puro.

As características de transparência, opacidade e cor dos filmes e dos revestimentos são de grande importância, uma vez que podem influenciar a valorização do produto final (PIERMARIA et al., 2011). Dessa forma, na Tabela 4.6 temos os parâmetros de cor, diferença de cor e opacidade para os filmes de mesocarpo e amidos de babaçu AS, WS e KS.

Tabela 4.6. Parâmetros de cor (L^* , a^* e b^*), diferença de cor (ΔE^*) e opacidade para os filmes elaborados com o mesocarpo e com os amidos de babaçu

<i>Tipo de filme</i>	L^*	a^*	b^*	ΔE^*	<i>Opacidade (%)</i>
Mesocarpo de babaçu	$73,24 \pm 0,55^c$	$5,25 \pm 0,33^c$	$23,27 \pm 0,19^c$	$30,41 \pm 0,46^c$	$6,23 \pm 0,03^a$
AS	$81,29 \pm 0,49^a$	$3,82 \pm 0,23^d$	$20,01 \pm 0,72^d$	$22,46 \pm 0,89^d$	$4,09 \pm 0,23^d$
WS	$75,70 \pm 0,10^b$	$7,58 \pm 0,23^b$	$29,53 \pm 0,20^b$	$34,31 \pm 0,32^b$	$5,69 \pm 0,03^c$
KS	$71,08 \pm 0,12^d$	$15,38 \pm 0,18^a$	$32,73 \pm 0,43^a$	$41,77 \pm 0,48^a$	$5,81 \pm 0,07^b$

a, b, c, d: letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre todos os filmes, tal como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0,05$.

Para todos os filmes, o parâmetro de cor b^* é maior do que a^* , indicando que tons de amarelo predominaram sobre o vermelho. Filmes elaborados com amido KS apresentam menor luminosidade (L^*) e maior ΔE^* que os filmes de mesocarpo de babaçu ou amido AS e WS, como pode ser visivelmente confirmado na Figura 4.12. Conforme fora mencionado, o amido isolado por moagem em pH alcalino apresentou maior presença de cor possivelmente devido a oxidação dos compostos fenólicos associados a grupos cromóforos (OLIVEIRA, 2015). E essa característica presente na matéria prima, amido KS, se estendeu aos filmes, sendo mais coloridos que os elaborados com os demais materiais de babaçu.

Os filmes de amido AS apresentaram maior luminosidade, menor diferença de cor e opacidade que os demais filmes de babaçu produzidos neste trabalho. O amido AS pode ter se apresentado menos susceptível a oxidação dos compostos fenólicos devido à extração do amido ter sido realizada na presença de ácido ascórbico, como também foi observado por Oetari et al. (1996).

A presença de maior teor de lipídeos, proteínas e fibras no mesocarpo de babaçu que nos amidos, contribuiu para o maior bloqueio de passagem de luz que resulta em filmes com maior opacidade que os filmes elaborados com amidos que apresentam maior grau de pureza. Como pode ser visto na Figura 4.12, os pontos escuros indicam a presença aglomerados formados por outras estruturas além do amido. O mesmo comportamento foi observado por Pelissari et al. (2013) quando compararam filmes de amido (29,5%) e farinha (51,3%) de banana e por Daudt et al. (2016) ao compararem filmes de amido (8,9%) e farinha (10,3%) de pinhão.

Os filmes de babaçu produzidos apresentaram menores valores de luminosidade e opacidade que filmes de amido de pinhão (95,2 e 8,9%, respectivamente) (DAUDT et al., 2016) e valores similares de luminosidade e menores valores de opacidade que filmes de farinha de canihua (*Cupi*) (76,9 e 51,40%, respectivamente) (SALAS-VALERO; TAPIA-BLÁCIDO; MENEGALLI, 2015).

3.9.2 Propriedades mecânicas dos filmes

A Tabela 4.7 apresenta as propriedades mecânicas dos filmes elaborados com mesocarpo e amidos (AS, WS e KS) de babaçu obtidos pelos diferentes processos de isolamento de amido.

Tabela 4.7. Propriedades mecânicas dos filmes de mesocarpo e amidos de babaçu

<i>Tipo de filme</i>	<i>Espessura (μm)</i>	<i>Tensão (MPa)</i>	<i>Elongação (%)</i>	<i>Módulo de Young (MPa)</i>
Mesocarpo de babaçu	80 ± 5^a	$12,50 \pm 1,23^c$	$2,85 \pm 0,16^a$	$483,80 \pm 135,97^c$
AS	77 ± 9^a	$24,46 \pm 2,89^b$	$1,94 \pm 0,17^b$	$1870,60 \pm 195,02^b$
WS	88 ± 3^a	$63,00 \pm 4,09^a$	$0,68 \pm 0,18^c$	$4285,90 \pm 208,76^a$
KS	82 ± 11^a	$26,72 \pm 2,91^b$	$2,01 \pm 0,08^b$	$1954,74 \pm 267,05^b$

a, b, c, d: letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre todos os filmes, tal como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0,05$.

De acordo com o teste de Tukey, não houve diferença estatisticamente significativa nas espessuras dos filmes ($p > 0,05$), mas houve diferenças significativas em termos de resistência (tensão), flexibilidade (elongação) e rigidez (módulo de Young) em função do tipo de matriz filmogênica. Os filmes de amidos de babaçu são mais resistentes, rígidos e menos flexíveis que o filme de mesocarpo de babaçu. Portanto, pode-se dizer que as matrizes de amido de babaçu apresentaram maior quantidade de interações amilose-amilose, amilopectina-amilopectina e amilose-amilopectina devido ao maior grau de pureza da matéria prima dos filmes (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). O mesocarpo de babaçu tem maior presença de fibras, lipídeos e proteínas do que os amidos e estes compostos podem interromper a rede formada pelo amido e reduzir a rigidez da estrutura tridimensional, resultando em filmes com menor resistência (MARCILLA; BELTRÁN, 2012b).

Como o amido WS contém maior teor de amilose do que os outros amidos de babaçu (AS e KS), os filmes de amido WS foram mais resistentes mecanicamente e menos flexíveis

do que os filmes de amido AS e KS. A amilose é importante para a formação do gel e a subsequente formação de filmes devido a apresentar estrutura mais linear que a amilopectina e permitir que as moléculas se orientem paralelamente, aproximando-se de modo que favoreça a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos polímeros adjacentes, formando cristalitos (MUSCAT et al., 2012^a; TAKO et al., 2014). Os filmes elaborados com o mesocarpo de babaçu apresentaram maior flexibilidade do que os filmes de amido. Isso pode ser resultado da maior presença de lipídeos neste material que atuam aumentando a flexibilidade por diminuírem o número relativo de uniões polímero-polímero e polímero – plastificante, permitindo maior maleabilidade (MARCILLA; BELTRÁN, 2012b).

Os filmes de amido de babaçu produzidos neste trabalho foram mais resistentes e rígidos, e menos flexíveis do que os filmes de amido de pinhão plastificados com 20% de glicerol elaborados por Daudt et al. (2016) (tensão: 18,56 MPa, módulo de Young: 1025 MPa e alongação: 2,8%). Os filmes de mesocarpo de babaçu apresentaram resistência superior e maior flexibilidade que os filmes de farinha de cúrcuma plastificados com 22% de glicerol por Maniglia et al. (2015) (Tensão: 8,88 MPa e alongação: 1,97%).

3.9.3 Propriedades funcionais dos filmes

A Tabela 4.8 apresenta as propriedades funcionais (umidade, solubilidade, PVA e ângulo de contato) dos filmes elaborados com os amidos (AS, WS e KS) e com o mesocarpo de babaçu de babaçu, plastificados com glicerol.

Tabela 4.8. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com o mesocarpo e com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

<i>Tipo de filme</i>	<i>Umidade</i> (%)	<i>Solubilidade</i> (%)	<i>PVA</i> (10^{-10} g/m.s.Pa)	<i>Ângulo de contato</i> (°)
Mesocarpo de babaçu	$11,82 \pm 0,23^a$	$39,02 \pm 0,31^a$	$9,30 \pm 0,30^a$	56 ± 1^d
AS	$11,56 \pm 0,11^a$	$37,02 \pm 0,48^b$	$5,52 \pm 0,30^c$	60 ± 1^c
WS	$7,33 \pm 0,21^c$	$24,32 \pm 0,78^d$	$3,52 \pm 0,20^b$	73 ± 3^a
KS	$11,13 \pm 0,22^b$	$34,65 \pm 0,98^c$	$5,12 \pm 0,62^c$	63 ± 1^b

PVA: permeabilidade ao vapor de água

a, b, c, d: letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre todos os filmes, tal como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0,05$.

Os filmes elaborados com o mesocarpo de babaçu apresentaram maior umidade, maior solubilidade e menor valor de ângulo de contato do que os filmes elaborados com os amidos de babaçu. A presença de outros componentes hidrofílicos, como proteína e fibras, em maior quantidade no mesocarpo de babaçu deu origem a um maior número de interações com moléculas de água (PELISSARI et al., 2013b), fazendo o filme apresentar maior molhabilidade (hidrofilicidade).

Filmes de amido KS e AS apresentaram maior valor de solubilidade do que os filmes de amido WS. Como os amidos KS e AS apresentam menor teor de amilose resultando em uma matriz menos linear, pelo maior número de cadeias ramificadas da amilopectina apresentando menos interações entre os polímeros, portanto, mais presença de sítios livres para interagir água (WURZBURG, 1986b). De acordo com Li et al. (2008), filmes de amilopectina são mais hidrofílicos que filmes de amilose. Pela mesma razão, o fato do amido AS apresentar menor teor de amilose, os filmes deste amido apresentaram maior solubilidade do que filmes elaborados com o amido KS. As solubilidades dos filmes de babaçu variaram de 23,02 a 34,65%. Estes valores de solubilidade são menores que os filmes de farinha e amido de amaranto elaborados por Tapia-Blácido; Sobral & Menegalli, (2005) (42,3 e 62,5%, respectivamente) e maiores que os apresentados pelos filmes de farinha e amido de quinoa elaborados por Araujo-Farro et al. (2010) (18,7 e 15,9%, respectivamente).

O menor grau de pureza do mesocarpo de babaçu também influenciou na permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes. Estes filmes foram mais permeáveis ao vapor de água do que os filmes elaborados com os amidos de babaçu. A estrutura menos

homogênea, e a presença de outras estruturas como proteínas e fibras forma filmes com estrutura mais porosa, fornecendo mais caminhos para a difusão da água. Uma redução na uniformidade da microestrutura do filme implica em um aumento no PVA (MARTIN-POLO; MAUGUIN; VOILLEY, 1992). Comportamento similar foi observado por Daudt et al. (2016) que estudaram filmes de amido ($3,11 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa) e farinha ($3,75 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa) de pinhão e Dias et al. (2010) que estudaram filmes de amido ($0,5 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa) e farinha ($1,1 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa) de arroz.

Comparando os valores de PVA dos filmes de amidos de babaçu, notamos que filmes de amido WS foram menos permeáveis do que os demais amidos. Filmes com matrizes que apresentam maior teor de amilopectina podem mais facilmente difundir as moléculas de água através de sua estrutura do que os filmes com matrizes com maiores teores de amilose (MEHYAR; HAN, 2004; STADING; HERMANSSON; GATENHOLM, 1998). Portanto, apesar do amido WS apresentar menor grau de pureza, o maior conteúdo de amilose neste material resultou em menor valor de PVA que para os filmes elaborados com os demais amidos de babaçu. Como mencionado, a rede formada por materiais ricos em amilose (polímero mais linear) promove uma maior aproximação entre os polímeros resultando em poros menores do que as matrizes com mais polímeros de amilopectina (mais ramificado). Outro fato é o caráter mais hidrofílico da amilopectina do que da amilose, que resulta em maior interação com a água facilitando a difusão das moléculas de água pela matriz (LI et al., 2008).

Em geral, os filmes de babaçu produzidos neste trabalho apresentaram valores superiores de PVA do que os filmes elaborados com farinha e amido de achira desenvolvidos por Andrade-Mahecha; Tapia-Blácido & Menegalli (2012) ($0,7$ e $2,7 \times 10^{-10}$ g/m.s.Pa, respectivamente).

Todos os filmes de babaçu elaborados neste trabalho apresentaram superfície hidrofílica, pois os ângulos de contato foram menores do que 90° (SHIRTCLIFFE et al., 2010). Coma (2013) apontou que o filme com caráter hidrofílico apresenta boa permeabilidade ao gás e baixas propriedades de barreira à umidade.

O comportamento de cada matriz filmogênica no ângulo de contato obtido confirma as interações sugeridas nas outras propriedades, pois filmes elaborados com os amidos de babaçu foram menos hidrofílicos do que os filmes elaborados com o mesocarpo de babaçu. Isso se deve, conforme já mencionado, a diferença no grau de pureza destes materiais.

Os filmes de amido WS foram menos hidrofílicos do que os demais filmes elaborados com os amidos AS e KS. O amido WS é menos puro do que os amidos AS e KS, no entanto, conforme já mencionado, a presença de mais elevado teor de amilose promoveu maior interação polímero-polímero, resultando em menos grupos OH livres para a interação com as moléculas de água, formando filmes menos hidrofílicos.

3.9.4 Capacidade de absorção de água dos filmes

A Figura 4.13 apresenta a capacidade de absorção de água dos filmes elaborados com diferentes matrizes de babaçu (mesocarpo e amidos AS, WS, KS de babaçu) plastificados com glicerol.

Figura 4.13. Capacidade de absorção de água dos filmes elaborados com diferentes matrizes de babaçu

Analisando esta figura pode ser observado que todos os filmes apresentaram comportamento semelhante: houve rápida absorção de água até 24 h, seguido por menor absorção até que permanece constante a 170 h. Os filmes de mesocarpo de babaçu apresentaram maior capacidade de absorção de água do que os filmes de amido de babaçu, obtendo-se valores semelhantes a de filmes de farinha de cúrcuma plastificados com sorbitol (30 g de plastificante/100 g de farinha) (45,4%, MANIGLIA et al., 2014). A maior capacidade de absorção de água dos filmes de mesocarpo de babaçu renderam filmes mais solúveis, como pode ser observado na Tabela 4.8. Condés; Añón & Mauri (2013) afirmaram que a capacidade

de absorção de água geralmente concorda com o comportamento da solubilidade em água, umidade, e molhabilidade dos filmes. A menor capacidade de absorção de água dos filmes de amido de babaçu indica que estes filmes são menos hidrofílicos do que os filmes de mesocarpo de babaçu. O mesocarpo de babaçu como mencionado, se apresenta como um material menos puro, com maior proporção de proteínas e fibras que os amidos, e esta composição resultou em filmes com maior capacidade de absorção de água (mais higroscópico) do que os filmes de amido. No entanto, o teor de amilose inferior de amido AS resultou em filmes com comportamento próximo a de filmes de mesocarpo de babaçu, em relação a capacidade de absorção de água. O maior teor de amilopectina contribui para uma maior afinidade de água (LI et al., 2008). Pela mesma razão, os filmes de amido WS apresentaram capacidade de absorção de água menor do que os filmes de amido AS e KS, pois a matriz de amido WS apresenta o maior teor de amilose dentre os amidos.

Em geral, os filmes babaçu produzidos neste estudo apresentaram elevada capacidade de absorção de água (35 a 48%) e esta característica não é indicada para uso destes filmes como embalagem de alimentos que têm elevada atividade de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Todos os filmes apresentaram comportamento semelhante: houve rápida absorção de água até 24 h, seguido por menor absorção até que permanece constante a 170 h.

3.9.5 Conteúdo de compostos fenólicos totais e atividade antioxidante dos filmes

O conteúdo de compostos fenólicos totais e a atividade antioxidante determinada pelo método DPPH dos filmes de mesocarpo e amidos (AS, WS e KS) de babaçu estão apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9. Teor de fenólicos totais e atividade antioxidante dos filmes elaborados com mesocarpo e amidos de babaçu (AS, WS e KS)

<i>Tipo de filmes</i>	<i>Fenólicos totais (mg GAE/100 g de filme)</i>	<i>Atividade antioxidante (%)</i>
<i>Mesocarpo de babaçu</i>	$68,2 \pm 3,0^a$	$63,4 \pm 0,9^b$
<i>AS</i>	$57,2 \pm 1,1^b$	$70,0 \pm 0,8^a$
<i>WS</i>	$50,7 \pm 1,6^c$	$63,8 \pm 1,0^b$
<i>KS</i>	$5,0 \pm 0,9^d$	$64,9 \pm 1,3^b$

a, b: letras diferentes na mesma coluna indicam diferenças significativas entre todos os filmes, tal como revelado pelo teste de Tukey, $p < 0,05$.

Nesta tabela, podemos observar que os filmes de mesocarpo e amidos de babaçu apresentaram redução do teor de compostos fenólicos totais (mesocarpo de babaçu: 30%, amidos AS: 25%, WS: 20%, e KS: 40%) quando comparado com os materiais iniciais (Tabela 4.3). Entretanto, a atividade antioxidante foi pouco afetada pelo aquecimento na preparação do filme (mesocarpo de babaçu: 0%, amidos AS: 3%, WS: 4,5%, e KS: 5,5% de redução). Isso indica que o processo de produção de filmes, o aquecimento utilizado, pode ter prejudicado parte dos compostos fenólicos presentes, porém pouco afetou a atividade antioxidante. Conforme mencionado para as matérias primas, a atividade antioxidante pode estar associada também a presença de outros compostos além dos fenólicos.

Os compostos fenólicos e a atividade antioxidante encontradas nas matérias-primas (mesocarpo e amidos de babaçu) continuaram com a mesma tendência nos filmes produzidos. Filmes elaborados com mesocarpo de babaçu apresentaram maior teor de compostos fenólicos do que os filmes elaborados com os amidos de babaçu. No entanto, a atividade antioxidante não seguiu esta tendência, pois o maior valor encontrado para atividade antioxidante foi para os filmes elaborados com o amido AS.

Conforme mencionado nas propriedades ativas das matérias primas, o amido AS apresentou menor teor de compostos fenólicos que o mesocarpo de babaçu, no entanto apresentou maior atividade antioxidante. Para os filmes houve o mesmo comportamento. O processo de aquecimento envolvido na elaboração destes filmes pode ter prejudicado menos os compostos ativos presentes, pois o ácido ascórbico utilizado durante a extração do amido pode ter aumentado a estabilidade dos fenólicos presentes (OETARI et al., 1996) como também de outros compostos ativos. Além do fato de que a residual presença do ácido ascórbico neste amido pode contribuir também com sua ação antioxidante (HASSIMOTTO; GENOVESE; LAJOLO, 2005).

3.9.6 Microestrutura dos filmes

A microscopia eletrônica de varredura da superfície e da seção transversal dos filmes de mesocarpo e amidos (AS, WS, KS) de babaçu podem ser visualizados na Figura 4.14.

Figura 4.14. Microscopia eletrônica de varredura dos filmes elaborados com mesocarpo e amidos de babaçu (AS, WS, KS), Ampliação de 500 x.

A partir da Figura 4.14, podemos ver que a superfície do filme de mesocarpo de babaçu é menos homogênea e apresenta mais imperfeições, enquanto que os filmes elaborados com os amidos apresentaram uma superfície mais uniforme. As irregularidades presentes na superfície do filme de mesocarpo de babaçu podem ser devido ao menor grau de pureza de amido, pela maior presença de proteínas e fibras. Apesar de o amido WS ser menos puro do que os outros amidos de babaçu; o teor mais elevado de amilose, conforme já mencionado, pode ter promovido a formação de uma rede mais organizada, permitindo melhor distribuição das macromoléculas presentes, resultando em uma matriz mais homogênea do que os demais filmes elaborados neste trabalho. Esta disposição final da matriz filmogênica do amido WS, mais organizada, resultou em filmes mais resistentes, como pode

ser visto nos resultados de propriedades mecânicas (Tabela 4.7). A superfície dos filmes de amido AS e KS foram semelhantes entre si, com algumas zonas de aglomeração.

A seção transversal do filme de amido WS foi mais densa. No entanto, os filmes de mesocarpo de babaçu, amido KS e amido AS apresentaram estrutura laminada com a presença de pequenas fissuras que podem ser a razão para os maiores valores de permeabilidade ao vapor de água nestes materiais (Tabela 4.8).

Em geral, os filmes de babaçu apresentaram estrutura homogênea e densa, o que indica que estes materiais apresentam uma boa integridade na estrutura.

3.9.7 Difração de raios-X dos filmes

Os padrões de raios-X dos filmes elaborados com o mesocarpo e amidos (AS, WS, KS) de babaçu estão apresentados na Figura 4.15.

Figura 4.15. Padrão de difração de raios – X dos filmes elaborados com o mesocarpo e amidos de babaçu (AS, WS, KS) com seus respectivos índices de cristalinidade

Analisando os difratogramas apresentados na Figura 4.15, pode-se observar que os picos encontrados foram semelhantes aos observados nas matérias primas, mas com uma diminuição das intensidades e alargamento dos picos devido ao amido ter sofrido o processo de gelatinização com consequente ruptura de suas regiões cristalinas (FARIA; VERCELHEZE DE OLIVEIRA; MALI, 2012). O padrão de difração de raios – X do filme de

amido WS indica a presença de uma mistura de amido do tipo A (pico típico em 12 °) e do tipo B (pico típico em 5,6, 15, 17, 19 e 22 °), que pode ser referido como tipo C, característico de filmes elaborados com amidos de raízes ou legumes (NAGULESWARAN et al., 2012). Filme de amido AS apresentou os mesmos picos dos filmes de amido WS (5,6, 15, 17, 19 e 22 °), exceto o pico em 12 ° e filmes de mesocarpo de babaçu e de amido KS apresentaram picos em 15, 17, 19 e 22 °. Isso indica que os filmes de amido AS, KS e mesocarpo de babaçu apresentaram apenas presença de polimorfismo do tipo B. De acordo com Denardin & Da Silva (2008), polimorfismo do tipo A é uma estrutura mais estável, altamente condensada e organizada, e foi encontrada somente nos filmes de amido WS. Este resultado confirma os resultados obtidos nas propriedades mecânicas (Tabela 4.7). Os filmes também apresentaram cristais do tipo V_H, indicado pela presença dos picos em 12, 19 e 22° (2 θ). Este tipo de cristal é formado pela rápida recristalização das estruturas helicoidais da amilose durante o resfriamento após o processamento de elaboração do filme (RICCIARDI et al., 2005).

A partir dos padrões de difração de raios-X apresentados na Figura 4.15 foram obtidos os índices de cristalinidade para todos os filmes. O filme de amido WS apresentou maior índice de cristalinidade, pois a matriz filmogênica, com a contribuição de glicerol, apresentou uma estrutura mais ordenada, resultando em filmes mais resistentes e menos hidrofílicos que os demais. Isto está de acordo com Mali; Grossmann & Yamashita (2010) que explicam que a amilose, em maior quantidade no amido WS, é um polímero linear do amido que tem a capacidade de formar matrizes mais ordenadas.

Mali; Grossmann & Yamashita (2010) relataram também que a presença de maior teor de fibras, proteínas e lipídeos, no caso o mesocarpo de babaçu, podem interromper a estrutura da matriz causando menor condensamento. A presença de maior teor de lipídeos, proteínas e fibras neste material também podem atuar inibindo a retrogradação da amilose causando a interrupção da estrutura da matriz (PELISSARI et al., 2013b). Diante destas condições, o filme de mesocarpo de babaçu apresentou o menor índice de cristalinidade.

Filmes de amido AS e KS apresentaram valores intermediários de índice de cristalinidade entre os filmes produzidos neste trabalho, sendo o filme de amido KS com maior valor deste índice do que o filme de amido AS. Os filmes de amido KS apresentaram estrutura um pouco mais organizada do que de amido AS, e isso pode ser devido ao teor superior de amilose do amido KS. Este comportamento não influenciou nas propriedades mecânicas, mas nas propriedades funcionais fizeram diferença, pois os filmes de amido de KS foram menos hidrofílicos do que os filmes de amido AS.

3.10. Efeito do tipo de plastificantes nos filmes de babaçu

Os plastificantes avaliados neste trabalho na elaboração de filmes com os diferentes amidos de babaçu foram: glicerol, sorbitol, glicose e ureia. Na Figura 4.16 estão apresentadas as estruturas dos plastificantes com suas respectivas massas moleculares.

Figura 4.16. Estrutura dos plastificantes: glicerol, sorbitol, glicose e ureia
(MM: massa molecular)

Glicerol

(MM: 92,09 g/mol)

Sorbitol

(MM: 182,17 g/mol)

Glicose

(MM: 180,16 g/mol)

Ureia

(MM: 60,06 g/mol)

Um plastificante é um aditivo que pode ser incorporado num material (usualmente plástico) para aumentar a sua flexibilidade, alongação, processamento e distensibilidade. A

adição de um plastificante geralmente reduz as forças intermoleculares coesivas ao longo das cadeias de polímero, aumentando o volume livre entre os polímeros de amido, que podem então mover-se mais livremente entre si, diminuindo a sua rigidez (VIEIRA et al., 2011b). O efeito de redução das interações intermoleculares e da coesão entre as cadeias de amido pelos plastificantes é denominado “efeito de bloqueio” (TURHAN; ŞAHBAZ, 2004), que consiste no principal mecanismo de plastificação.

O efeito do plastificante nas propriedades dos filmes depende do tamanho da molécula e da massa molecular do plastificante, compatibilidade com a matriz, relação amilose/amilopectina do amido, e das ligações de hidrogênio formadas entre amido-amido, amido-água e amido-plastificante (SOUZA, DITCHFIELD & TADINI, 2010; AVÉROUS & HALLEY, 2009; ZHONG & LI, 2014; AGUIRRE, BORNEO, & LEÓN, 2013; RAZAVI, AMINI, & ZAHEDI, 2015; SMITS et al., 2003). Dependendo da concentração do plastificante pode ocorrer também o efeito antiplastificante (GAUDIN et al., 1999). Este efeito consiste no plastificante apresentar grande interação com a matriz e resultar numa maior rigidez para este material (MALI et al., 2005).

Durante a formação da matriz filmogênica, há uma competição entre a água e o plastificante pelos sítios presentes no amido que se ligam através de ligações de hidrogênio. Observando a Figura 4.16 pode-se notar a presença de grupos funcionais nestes plastificantes que exercem um efeito doador de hidrogênio maior do que o hidrogênio presente no grupo hidroxila da água (GALDEANO et al., 2009). O glicerol apresenta três, o sorbitol seis e a glicose cinco hidroxilas, já a ureia apresenta dois grupos amida que podem interagir com o amido.

3.10.1 Aspectos visuais e propriedades ópticas

A Figura 4.17 apresenta fotos dos filmes produzidos a partir dos amidos AS, WS e KS de babaçu plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose.

Figura 4.17. Aspecto visual dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS) e plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

Os filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) com os diferentes plastificantes apresentaram superfície lisa e homogênea, sem presença de bolhas, rachaduras ou zonas de aglomeração de partículas. Os filmes foram facilmente removidos das placas sem deformações ou rasgamento. A Tabela 4.10 apresenta os parâmetros de cor e opacidade dos filmes elaborados com os filmes de amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose.

Tabela 4.10. Parâmetros de cor, diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

	<i>Plastificante</i>	<i>L*</i>	<i>a*</i>	<i>b*</i>	ΔE^*	<i>Opacidade (%)</i>
AS	<i>Glicerol</i>	81,29±0,49 ^{aA}	3,82±0,23 ^{dC}	20,01±0,72 ^{cC}	22,46±0,89 ^{cC}	4,09±0,23 ^{bC}
	<i>Sorbitol</i>	79,84±0,02 ^{bA}	4,55±0,08 ^{cB}	23,34 ±0,29 ^{bB}	26,12±0,27 ^{bC}	5,56±0,15 ^{aA}
	<i>Ureia</i>	79,23±0,62 ^{bA}	4,93±0,02 ^{bB}	23,25±0,13 ^{bB}	26,42±0,44 ^{bB}	4,51±0,17 ^{bB}
	<i>Glicose</i>	80,90 ±0,25 ^{aA}	5,83±0,05 ^{aB}	25,46 ±0,35 ^{aB}	27,64±0,43 ^{aB}	5,66±0,19 ^{aA}
WS	<i>Glicerol</i>	75,70±0,10 ^{cB}	7,58±0,23 ^{aB}	29,53±0,20 ^{aB}	34,31±0,32 ^{aB}	5,69±0,03 ^{aB}
	<i>Sorbitol</i>	79,65±0,23 ^{bA}	3,53±0,30 ^{cB}	20,47±0,22 ^{bC}	23,95±0,44 ^{bB}	3,85±0,10 ^{bB}
	<i>Ureia</i>	80,12±0,20 ^{aA}	5,35±0,33 ^{bB}	18,00±0,12 ^{cC}	22,18±0,40 ^{cC}	2,63±0,19 ^{cC}
	<i>Glicose</i>	80,62±0,15 ^{aA}	3,71±0,42 ^{cC}	20,99±0,21 ^{bC}	23,86±0,49 ^{bC}	2,38±0,10 ^{cB}
KS	<i>Glicerol</i>	71,08±0,12 ^{bC}	15,38±0,18 ^{bA}	32,73±0,43 ^{bA}	41,77±0,48 ^{bA}	5,81±0,07 ^{aA}
	<i>Sorbitol</i>	74,72±0,32 ^{aB}	10,89±0,17 ^{dA}	24,55±0,28 ^{dA}	32,00±0,46 ^{dA}	5,51±0,09 ^{bA}
	<i>Ureia</i>	74,66±0,44 ^{aB}	11,96±0,45 ^{cA}	26,80±0,31 ^{cA}	34,08±0,70 ^{cA}	4,92±0,04 ^{cA}
	<i>Glicose</i>	70,82±0,31 ^{bB}	17,12±0,33 ^{aA}	35,79±0,42 ^{aA}	44,91±0,62 ^{aA}	5,41±0,09 ^{dA}

a, b,c,d: letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com o mesmo amido, mas com plastificantes diferentes, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A,B,C: letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com diferentes amidos, mas com o mesmo plastificante, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Na Tabela 4.10 pode-se observar que para todos os filmes, o parâmetro de cor b^* é maior do que a^* , indicando que tons de amarelo predominaram sobre o vermelho.

Para os filmes elaborados com o amido AS, os plastificados com glicerol e glicose apresentaram maior luminosidade e filmes com glicose maior diferença de cor e opacidade. Os filmes elaborados com o amido WS apresentaram maior luminosidade quando plastificados com glicose, no entanto maior diferença de cor e opacidade quando plastificados com glicerol. Os filmes elaborados com o amido KS apresentaram maior luminosidade quando plastificados com sorbitol, no entanto maior diferença de cor quando plastificados com glicose, e maior opacidade quando plastificados com glicerol.

Não foi possível fazer uma generalização sobre o efeito dos plastificantes nas cores dos filmes elaborados com os amidos de babaçu, pois cada plastificante interagiu diferentemente com cada amido. Esse efeito pode ocorrer devido aos diferentes efeitos de diluição promovidos pelo plastificante e também à contribuição das cores destes plastificantes e dos amidos. Sobral et al. (2004) associaram a diferença de opacidade dos filmes de músculo de tilápia do Nilo a diferença na concentração de glicerol, associando ao efeito de diluição. Pelissari et al. (2009) descreveram que o glicerol pode contribuir com sua coloração nas propriedades finais de cor dos filmes de mandioca com quitosana.

Os filmes elaborados com o amido KS foram todos menos luminosos, com maior presença de tons vermelhos e amarelos, mais coloridos e mais opacos que os elaborados com os amidos AS e WS. Os parâmetros de cor do amido KS continuaram a persistir na cor dos filmes. Conforme mencionado na análise de cor deste amido, a maior presença de cor ocorre devido à formação de grupos fenólicos a partir de compostos fenólicos associados a cromóforos que reagem com o ar por oxidação (OLIVEIRA, 2015).

3.10.2 Propriedades mecânicas

A Tabela 4.11 apresenta as propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) com diferentes plastificantes.

Tabela 4.11. Propriedades mecânicas dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

	<i>Plastificante</i>	<i>Espessura</i> (μm)	<i>Tensão</i> (MPa)	<i>Elongação</i> (%)	<i>Módulo de Young</i> (MPa)
AS	<i>Glicerol</i>	77± 9 ^{aA}	24,46±2,89 ^{dB}	1,94±0,17 ^{abA}	1870,60±195,02 ^{cB}
	<i>Sorbitol</i>	80±13 ^{aA}	33,95±2,18 ^{aB}	1,37±0,04 ^{cB}	2172,20±103,80 ^{bB}
	<i>Ureia</i>	82±9 ^{aA}	15,87±1,64 ^{cB}	2,13±0,10 ^{aB}	1414,40±144,00 ^{dB}
	<i>Glicose</i>	80±8 ^{aA}	28,14±0,10 ^{bA}	1,72±0,09 ^{bB}	2350,40±32,60 ^{aA}
WS	<i>Glicerol</i>	88±3 ^{aA}	63,00±4,09 ^{aA}	0,68±0,18 ^{cC}	4285,9±208,76 ^{aA}
	<i>Sorbitol</i>	94±5 ^{aA}	17,97±0,45 ^{dC}	1,70±0,18 ^{aA}	1474,8 ± 513,00 ^{dC}
	<i>Ureia</i>	90±3 ^{aA}	25,09±1,94 ^{bA}	1,24±0,25 ^{bC}	2598,25±508,62 ^{bA}
	<i>Glicose</i>	93±3 ^{aA}	21,05±1,06 ^{cB}	1,37±0,11 ^{bC}	1932,53±420,87 ^{cA}
KS	<i>Glicerol</i>	82±11 ^{aA}	26,72±2,91 ^{bB}	2,01±0,08 ^{aA}	1954,74±267,05 ^{bB}
	<i>Sorbitol</i>	90±9 ^{aA}	47,06±9,00 ^{aA}	1,09±0,11 ^{bC}	2953,50±234,20 ^{aA}
	<i>Ureia</i>	90±6 ^{aA}	16,71±1,35 ^{cB}	2,38±0,42 ^{aA}	1348,83±223,65 ^{cB}
	<i>Glicose</i>	94± 8 ^{aA}	23,41±4,04 ^{bB}	1,43±0,23 ^{bA}	2128,10±160,70 ^{bA}

a, b,c,d: letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com o mesmo amido, mas com plastificantes diferentes, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A,B,C: letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com diferentes amidos, mas com o mesmo plastificante, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 4.11, nota-se que os filmes elaborados com os amidos AS, WS e KS não apresentaram diferença estatística significativa em relação a espessura, de acordo com o teste de Tukey ($p > 0,05$). Entretanto, houve diferenças significativas na elongação, tensão e módulo de Young para estes filmes.

Os filmes elaborados com o amido WS plastificados com glicerol apresentaram maior tensão, menor flexibilidade e maiores valores de módulo de Young do que os filmes plastificados com sorbitol, ureia e glicose. Sorbitol foi o plastificante que produziu filmes WS com menor resistência, rigidez e maior flexibilidade, agindo como um melhor plastificante por promover maior mobilidade das cadeias, enquanto que o glicerol interagiu mais com a matriz WS, atuando mais como um antiplastificante.

Ao contrário do que foi observado nos filmes WS, o plastificante sorbitol proporcionou filmes AS e KS com maior tensão, menor elongação e maiores valores de módulo de Young do que o glicerol, ureia e glicose. Por outro lado, a ureia e glicerol,

forneeceram filmes de amido AS e KS mais flexíveis, menos rígidos e resistentes do que com os demais plastificantes, agindo como um melhor plastificante.

As diferentes interações envolvidas entre os plastificantes e as matrizes de amido podem ser explicadas em um modelo simplificado apresentada na Figura 4.18.

Figura 4.18. Esquema simplificado da matriz do amido com lipídeos, fibras e plastificantes

(A) Matriz de amido com maior conteúdo de lipídeos e fibras (WS) e na presença de glicerol; (B) Matriz de amido com menor conteúdo de lipídeo e fibra (AS e KS) e na presença de sorbitol.

A Figura 4.18(A) corresponde a um modelo simplificado da matriz de filme de amido WS, que tem o teor de lipídeo mais elevado (1,75%) e fibras (3,70%) que as matrizes de amido KS e AS. O lipídeo pode interferir na formação de ligações de hidrogênio entre plastificante e amilose uma vez que isto pode formar complexos amilose-lipídeo (WANG; COPELAND, 2015). Por outro lado, as fibras presentes no amido podem também afetar a formação de interações amilose-plastificante e amilopectina-plastificante (MARCILLA; BELTRÁN, 2012b). Os filmes de amido WS com glicerol podem ter apresentado maior resistência e rigidez que com os demais plastificantes, devido este plastificante apresentar menor tamanho de molécula (MM: 92,09 g / mol) que o sorbitol e glicose e ter mais sítios de ligação do que a ureia. Dessa forma, este plastificante foi mais bem incorporado na matriz do filme WS, interagindo por ligações de hidrogênio com os polímeros de amido, aumentando as interações intermoleculares presente. Por outro lado, o sorbitol interagiu menos com a matriz de amido WS resultando em filmes mais flexíveis, menos resistentes e rígidos.

A Figura 4.18(B) corresponde a um modelo simplificado da matriz de filme de amido AS e KS, que possuem maior grau de pureza. Deste modo, estes amidos apresentam mais sítios de ligação livres e mais espaços livres para interações amilose-plastificante e amilopectina-plastificante na matriz. Os filmes de amido AS e KS com sorbitol podem ter

apresentado maior resistência e rigidez que com os demais plastificantes, devido este plastificante apresentar mais sítios disponíveis para interagir com a matriz de amido AS e WS (6 hidroxilas), de forma a aumentar as interações intermoleculares presentes nestas matrizes. Por outro lado, a ureia e o glicerol, interagiram menos com a matriz, resultando em filmes AS e KS mais flexíveis, menos resistentes e rígidos.

Em geral, os filmes de amido de babaçu (AS, WS e KS) foram bem resistentes, rígidos e pouco flexíveis na concentração de plastificante utilizada (19 g / 100 g de amido). O efeito de cada tipo de plastificante (nesta concentração) foi mais devido as diferentes interações intermoleculares entre estas substâncias com os polímeros presentes na matriz de amido (efeito antiplastificante) do que em relação aos plastificantes interromperem as interações entre estes polímeros (efeito plastificante), visto que os valores de elongação foram bem baixos.

Os filmes de amido AS e KS, em relação a interação com os plastificantes, apresentaram comportamentos similares entre si comparado aos filmes WS. Isso pode ter ocorrido devido a semelhança entre os amidos AS e KS, por serem mais puros e apresentarem menor teor de amilose que o amido WS. No entanto, é preciso considerar que as propriedades finais dos filmes dependem da interação de todos os compostos presentes, não sendo possível generalizar o comportamento em relação a apenas o tipo de amido ou o tipo de plastificante.

Em comparação com a literatura, os filmes elaborados com os amidos AS, WS e KS apresentaram maior resistência e menor flexibilidade do que os filmes de amido de arroz com 20% de glicerol (10,9 MPa e 2,8%, respectivamente) (DIAS et al., 2010b), filmes de amido de banana com 19% de glicerol (19,3 MPa e 4,5%, respectivamente) (PELISSARI et al., 2013b), filmes de amido de milho com 30% de ureia (12,55 MPa e 5,7%, respectivamente) (MA; YU; WAN, 2006) e filmes de polissacarídeos de kefirán plastificados com 25% de glicose (14,0 MPa e 48%, respectivamente) (PIERMARIA et al., 2011).

3.10.3 Propriedades funcionais

A Tabela 4.12 apresenta as propriedades funcionais (umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e molhabilidade ou ângulo de contato) dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) com diferentes plastificantes.

Tabela 4.12. Propriedades funcionais dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

<i>Amido</i>	<i>Plastificante</i>	<i>Umidade</i> (%)	<i>Solubilidade</i> (%)	<i>PVA</i>	<i>AC</i> (°)
AS	Glicerol	11,56±0,11 ^{aA}	37,02±0,48 ^{aA}	5,52±0,30 ^{aA}	60 ± 1 ^{cB}
	Sorbitol	9,54±0,28 ^{bA}	22,54±1,28 ^{cC}	2,73±0,31 ^{bAB}	70 ± 1 ^{aA}
	Ureia	11,16±1,26 ^{abA}	39,85±1,94 ^{aA}	5,31±0,10 ^{aA}	64 ± 4 ^{bcAB}
	Glicose	10,43±0,05 ^{abA}	33,21±1,06 ^{bA}	2,65±0,36 ^{bA}	67 ± 1 ^{bAB}
WS	Glicerol	7,33±0,21 ^{cB}	24,32 ± 0,78 ^{cB}	3,52 ± 0,20 ^{aB}	73 ± 4 ^{aA}
	Sorbitol	8,46±0,53 ^{bB}	34,37 ± 1,21 ^{aA}	2,18 ± 0,53 ^{cB}	63 ± 2 ^{bB}
	Ureia	7,94 ± 0,93 ^{bcB}	29,58±0,94 ^{bB}	4,09 ± 0,33 ^{bB}	70 ± 5 ^{aA}
	Glicose	10,31± 1,54 ^{aA}	31,34±1,63 ^{aB}	1,29 ± 0,12 ^{dB}	69 ± 2 ^{aA}
KS	Glicerol	11,13± 0,22 ^{bA}	34,65±0,98 ^{bB}	5,12±0,62 ^{aA}	63 ± 1 ^{bB}
	Sorbitol	9,25 ± 0,33 ^{cA}	26,17±2,88 ^{cB}	3,70±0,96 ^{aA}	67 ± 2 ^{aAB}
	Ureia	12,75±0,47 ^{aA}	41,15 ± 2,06 ^{aA}	5,01±0,86 ^{bAB}	62 ± 2 ^{bB}
	Glicose	10,44±1,21 ^{bcA}	36,66 ± 4,25 ^{bA}	2,19±0,55 ^{bA}	63 ± 3 ^{abB}

PVA: permeabilidade ao vapor de água ($\cdot 10^{-10}$ g.m⁻¹.s⁻¹ Pa⁻¹).

a,b,c,d: letras minúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com o mesmo amido, mas com plastificantes diferentes, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

A,B,C: letras maiúsculas diferentes, na mesma coluna, indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com diferentes amidos, mas com o mesmo plastificante, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 4.12, nota-se que os filmes elaborados com os amidos AS e KS plastificados com sorbitol apresentaram menor solubilidade em água, umidade e menor molhabilidade (maior ângulo de contato) do que os filmes plastificados com sorbitol, ureia e glicose. Os filmes de amido WS plastificados com glicerol apresentaram menor solubilidade em água, umidade e menor molhabilidade (maior ângulo de contato) do que os filmes plastificados com sorbitol, ureia e glicose.

A menor solubilidade em água dos filmes de amido de babaçu na presença de glicerol (amido WS) ou na presença de sorbitol (amidos AS e KS) indicam maior interação amido-plastificante, restando menos sítios disponíveis na matriz para formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010). Na presença dos outros plastificantes, os filmes AS, WS e KS foram mais solúveis e úmidos, o que indica menor interação matriz-plastificante, resultando em mais sítios livres na matriz para interagir com as moléculas de água.

A Figura 4.19 ilustra um esquema simplificado para explicar os tipos de interações entre amido, água e plastificantes na matriz que possam justificar o comportamento dos filmes em relação a solubilidade em água e umidade.

Figura 4.19. Esquema simplificado para demonstrar a interação presente entre o amido, água e plastificante

(A) Matriz de amido com maior interação entre o plastificante-amido (B) Matriz de amido com menor interação entre o plastificante-amido

Como podemos ver na Figura 4.19, nota-se que o esquema 4.19(A) pode representar os filmes de amido AS e KS na presença do sorbitol e filmes de amido WS com o glicerol. Pois neste caso temos uma matriz interagindo mais com o plastificante, resultando em menos sítios livres para interagir com a água. Enquanto que no esquema 4.19(B) temos as demais matrizes com os outros plastificantes, que apresentam menos interação presente entre o plastificante e o amido, sobrando mais sítios disponíveis para interagir com a água.

Nota-se também na Tabela 4.12 que, em geral, os filmes de amido KS e AS apresentaram maiores valores de umidade e foram mais solúveis em água que os filmes de amido WS. O maior teor de amilose no amido WS torna a matriz com menos sítios para a interação com a água, de acordo com Li et al. (2008). Isto foi confirmado com os resultados de molhabilidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu. Os filmes WS apresentaram maiores valores de ângulo de contato, o que indica que são menos hidrofílicos que os filmes de amido AS e KS.

O tipo de plastificante também influenciou na permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados com os amidos AS, WS e KS. Os filmes de amido de babaçu plastificados com glicerol e ureia foram os mais permeáveis ao vapor de água do que com os demais plastificantes. Por outro lado, os filmes plastificados com glicose foram os menos permeáveis ao vapor de água, independente do tipo de amido. Uma vez que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes depende fortemente da porosidade do filme, presume-se que na

presença de glicose, há menos poros na matriz do filme, indicando uma boa distribuição e inclusão deste plastificante nesta matriz. Estes resultados estão de acordo com os relatados por Piermaria et al. (2011) para filmes de polissacarídeos de kefirano plastificados com glicose, que apresentaram menor valor PVA do que quando plastificados com polióis (glicerol ou sorbitol) devido à boa inclusão da glicose na matriz. Zhang & Han (2006) também observaram esse comportamento quando usaram glicose como plastificante para filmes de amido de ervilha.

Em geral, os filmes de amido WS foram menos permeáveis ao vapor de água que os elaborados com amido AS e KS. Como amido WS apresenta maior teor de amilose, difunde menos as moléculas de água através de sua estrutura do que os filmes com matrizes com menores teores de amilose (MEHYAR; HAN, 2004; STADING; HERMANSSON; GATENHOLM, 1998).

3.10.4 Capacidade de absorção de água

As Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 apresentam o comportamento da absorção de água dos filmes elaborados com os amidos (AS, WS, KS) de babaçu.

Figura 4.20. Absorção de água dos filmes elaborados com o amido de babaçu AS durante condicionamento a 95% UR *versus* tempo

Figura 4.21. Absorção de água dos filmes elaborados com o amido de babaçu WS durante condicionamento a 95% UR *versus* tempo

Figura 4.22. Absorção de água dos filmes elaborados com o amido de babaçu KS durante condicionamento a 95% UR *versus* tempo

Todos os filmes apresentaram comportamento semelhante, consistindo de rápida absorção de água até 24 h, e em seguida apresentaram uma menor absorção até que os materiais se saturaram, não conseguindo absorver mais água.

Os filmes de amido AS e KS apresentaram menor absorção de água quando plastificados com sorbitol (~43 e 37%, respectivamente) e maior absorção de água quando plastificados com ureia (~47% para ambos os filmes). Os filmes de amido WS apresentaram menor capacidade de absorção de água quando plastificados com glicerol (~36%) e maior absorção de água quando plastificados com sorbitol (41%). Isto está de acordo com Condés; Añón & Mauri (2013) que afirmaram que a capacidade de absorção de água geralmente concorda com o comportamento da solubilidade em água, umidade, e molhabilidade dos filmes.

Conforme fora mencionado nas propriedades funcionais, filmes de amido AS e KS foram menos hidrofílicos quando plastificados com sorbitol e os filmes de amido WS foram menos hidrofílicos quando plastificados com glicerol. Conforme esboçado no esquema da Figura 4.19, o comportamento dos filmes depende das diferentes interações envolvidas entre o amido, a água e o plastificante.

Em geral, os filmes de amido AS, KS e WS apresentaram elevada taxa de absorção de água, o que pode causar a redução da estabilidade estrutural dos polímeros, causando o inchaço da matriz com a consequente degradação e ataque de microrganismos (ASSIS; ALBERTINI, 2009). Por conseguinte, estes filmes não podem ser utilizados para armazenamento de alimentos com alta atividade de água.

3.10.5 Conteúdo de compostos fenólicos e propriedades antioxidantes

A Tabela 4.13 apresenta a atividade antioxidante de filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose.

Tabela 4.13. Atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS, KS) com os diferentes plastificantes

<i>Filmes</i>	<i>Plastificante</i>	<i>Fenólicos totais</i> (mg GAE/100 g de filme)	<i>Atividade antioxidante</i> (%)
AS	Glicerol	57,2±1,1 ^{aA}	70,0±0,8 ^{aA}
	Sorbitol	58,9±1,3 ^{aA}	70,2±0,6 ^{aA}
	Ureia	59,3±1,2 ^{aA}	69,6±1,1 ^{aA}
	Glicose	58,0±0,9 ^{aA}	69,7±1,4 ^{aA}
WS	Glicerol	50,7±1,6 ^{aB}	63,8 ± 1,0 ^{aB}
	Sorbitol	51,9±0,9 ^{aB}	62,0±2,3 ^{aB}
	Ureia	50,4±1,2 ^{aB}	63,5±0,8 ^{aB}
	Glicose	51,5±1,1 ^{aB}	63,9±1,0 ^{aB}
KS	Glicerol	5,0±0,9 ^{aC}	64,9 ± 1,3 ^{aB}
	Sorbitol	5,7±1,2 ^{aC}	64,4±1,9 ^{aB}
	Ureia	5,8±0,6 ^{aC}	65,1±1,2 ^{aB}
	Glicose	5,5±0,1 ^{aC}	65,9±0,6 ^{aB}

a, b,c,d: letras minúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com o mesmo amido, mas com plastificantes diferentes, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).
A,B,C: letras maiúsculas diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre os filmes produzidos com diferentes amidos, mas com o mesmo plastificante, conforme revelado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$).

Analisando a Tabela 4.13, pode-se notar que os plastificantes não estão afetando no teor de compostos fenólicos e na atividade antioxidante dos filmes. Esta propriedade ativa está intimamente relacionada com o tipo de amido de babaçu do qual o filme foi elaborado. Os filmes continuaram com a mesma tendência do teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante encontradas nas matérias-primas (amidos de babaçu). Filmes elaborados com amido AS apresentaram maior teor de compostos fenólicos e atividade antioxidante. Filmes elaborados com amido KS apresentaram o menor teor de compostos fenólicos. A atividade antioxidante dos filmes WS e dos filmes KS, foram similares. Conforme já mencionado, o ácido ascórbico utilizado durante a extração do amido pode ter aumentado a estabilidade dos fenólicos presentes (OETARI et al., 1996), como também de outros compostos ativos. Além do fato de que a residual presença do ácido ascórbico neste amido pode contribuir também com sua ação antioxidante (HASSIMOTTO; GENOVESE; LAJOLO, 2005).

3.10.6 Difração de raios – X

As Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 apresentam os padrões de difração de raios-X dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS, KS) plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose com os seus respectivos índices de cristalinidade (IC).

Figura 4.23. Difrátogramas dos filmes de amido de babaçu AS plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

Figura 4.24. Difratomogramas dos filmes de amido de babaçu WS plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

Figura 4.25. Difratomogramas dos filmes de amido de babaçu KS plastificados com glicerol, sorbitol, ureia e glicose

Analisando os difratogramas apresentados nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 pode-se observar que os picos encontrados foram semelhantes aos observados nas matérias primas, mas com uma diminuição das intensidades e alargamento devido ao amido ter sofrido o processo de gelatinização com consequente ruptura de suas regiões cristalinas (FARIA; VERCELHEZE DE OLIVEIRA; MALI, 2012). Para os filmes elaborados com o amido AS (Figura 4.23), independente do plastificante, houve a aparição da presença de picos referente a um amido do tipo B (pico típico em 5,6, 15, 17, 19 e 22°). Avaliando a Figura 4.24, nota-se para o filme elaborado com o amido WS e plastificado com glicerol que há a presença de picos referente a um amido do tipo A (pico em 12°) e do tipo B (pico típico em 5,6, 15, 17, 19 e 22°). Este tipo de amido, conforme fora já mencionado, pode ser referido como tipo C, característico de filmes elaborados com amidos de raízes ou legumes (NAGULESWARAN et al., 2012). Os demais filmes elaborados com o amido WS e com os outros plastificantes apresentaram picos referente a um amido do tipo B (pico típico em 5,6, 15, 17, 19 e 22°). Analisando a Figura 4.25, para o filme elaborado com o amido KS e plastificado com sorbitol pode-se observar a presença de picos referente a um amido do tipo A (pico em 12°) e do tipo B (pico típico em 5,6, 15, 17, 19 e 22°). E para os demais filmes com o amido KS e os outros plastificantes, observa-se a presença de picos referente a um amido do tipo B (pico típico em 5,6, 15, 17, 19 e 22°).

De acordo com Denardin & Da Silva (2008), polimorfismo do tipo A é uma estrutura mais estável, altamente condensada e organizada, e foi encontrada somente nos filmes de amido WS plastificados com glicerol e filmes de amido KS plastificados com sorbitol. Este resultado confirma os resultados obtidos nas propriedades mecânicas, visto que estes filmes foram os que apresentaram os maiores valores de resistência mecânica e rigidez, o que indica a presença de uma estrutura mais organizada e condensada.

A partir dos difratogramas nas Figuras 4.23, 4.24 e 4.25 foram calculados os índices de cristalinidade que estão apresentados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Índices de cristalinidade (%) dos filmes de amidos de babaçu com diferentes plastificantes

<i>Amido</i>	<i>Plastificante</i>	<i>Índice de cristalinidade (%)</i>
<i>AS</i>	<i>Glicerol</i>	18,68
	<i>Sorbitol</i>	23,97
	<i>Ureia</i>	15,39
	<i>Glicose</i>	20,26
<i>WS</i>	<i>Glicerol</i>	27,61
	<i>Sorbitol</i>	16,12
	<i>Ureia</i>	19,02
	<i>Glicose</i>	17,60
<i>KS</i>	<i>Glicerol</i>	19,70
	<i>Sorbitol</i>	25,50
	<i>Ureia</i>	16,18
	<i>Glicose</i>	17,98

Os filmes elaborados com o amido WS apresentaram o maior índice de cristalinidade quando o glicerol foi utilizado como plastificante. E para os filmes elaborados com os amidos AS e KS, foi obtido maior índice de cristalinidade quando se utilizou sorbitol como plastificante. De acordo com Bertuzzi; Armada; Gottifredi (2007) pode-se dizer que a cristalinidade de um filme de amido está intimamente relacionada com a organização da cadeia. Portanto, os resultados obtidos para a cristalinidade é mais um indício de que na presença destes plastificantes, glicerol para o amido WS e sorbitol para os amidos AS e KS, se formaram filmes com estruturas mais ordenadas, que permitiu obter filmes com maior resistência mecânica do que na presença de outros plastificantes.

4. Conclusão

A partir do resíduo de mesocarpo de babaçu pode-se obter amidos por moagem em meio ácido (AS), neutro (WS) e alcalino (KS), com propriedades antioxidantes e com diferentes composições, aumentando as possibilidades de aplicação deste subproduto. O método de moagem alcalina (KS) apresentou maior rendimento e um amido mais puro. O amido AS e KS apresentaram partículas mais aglomeradas que o amido WS. O amido AS apresentou maior teor de compostos fenólicos e maior atividade antioxidante, enquanto que o

amido KS, os menores teores. O amido WS apresentou maior teor de amilose, menor cristalinidade, menor entalpia de gelatinização, menor poder de inchamento e menor solubilidade que os demais amidos.

Tanto o mesocarpo de babaçu quanto os amidos apresentaram capacidade filmogênica e foram capazes de gerar filmes com propriedades diferenciadas. Filmes de amido foram mais rígidos, resistentes e menos flexíveis do que os filmes de mesocarpo de babaçu. No entanto, os filmes de mesocarpo de babaçu foram mais permeáveis ao vapor de água, mais solúveis e mais hidrofílicos do que os filmes de amido. Comparando-se os filmes de amido, o filme de amido WS foi o mais resistente e rígido, mais cristalino, menos solúvel em água, menos hidrofílico, e apresentou menor capacidade de absorção de água. Filmes de amido AS foram os mais luminosos e apresentou maior capacidade de absorção de água e maior atividade antioxidante. Os filmes de amido KS foram os mais coloridos.

Em relação ao estudo do efeito de plastificantes em filmes elaborados com os amidos de babaçu, notou-se que os filmes elaborados com o amido AS e KS e plastificados com sorbitol apresentaram maior rigidez, resistência e menor flexibilidade, menor solubilidade a água, menor hidrofobicidade e maior cristalinidade que com os demais plastificantes. Filmes de amido WS tiveram essas mesmas características, mas quando plastificados com glicerol. O tipo de plastificante não afetou no teor de compostos fenólicos e nem na atividade antioxidante destes filmes.

Conclui-se que é preciso considerar que as propriedades finais dos filmes dependem da interação de todos os compostos presentes, não sendo possível generalizar o comportamento em relação a apenas o tipo de amido ou o tipo de plastificante.

Por fim, todos os filmes apresentaram atividade antioxidante, tendo um bom potencial para a aplicação em embalagens de alimentos sensíveis à oxidação. No entanto, apresentaram alta absorção de água, sendo uma característica não ideal para um material que embala alimentos com alta atividade de água.

5. Referências

- ABIDI, N.; CABRALES, L.; HEQUET, E. Fourier transform infrared spectroscopic approach to the study of the secondary cell wall development in cotton fiber. **Cellulose**, v. 17, n. 2, p. 309–320, 2010.
- AGAMA-ACEVEDO, E. et al. Starch isolation and partial characterization of commercial cooking and dessert banana cultivars growing in Mexico. **Starch-Stärke**, v. 66, n. 3–4, p. 337–344, 2014.
- ALLINGER, N. L. Química Orgânica. **Guanabara Dois, Rio de Janeiro**, v. 3, n. 4, p. 6, 1976.

- ALMEIDA, R. R. et al. Thermal analysis as a screening technique for the characterization of babassu flour and its solid fractions after acid and enzymatic hydrolysis. **Thermochimica Acta**, v. 519, n. 1–2, p. 50–54, maio 2011.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 449–458, abr. 2012.
- AOAC. Method 920.151 e 923.03. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of official Analytical Chemists, 16th, Washington.**, 1997.
- AOAC. Method 926.86. Official methods of analysis of AOAC International. **Association of Official Analytical Chemists, 18 th, Gaithersburg, Maryland**, 2005.
- AOAC. Method 985.29. Total dietary fiber in foods. Enzymatic-gravimetric method. **Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 15th edition**, 1990.
- ARAUJO-FARRO, P. C. et al. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, jul. 2010.
- ASSIS, O. B. G.; ALBERTINI, L. L. Water Sorption of Chitosan films: Preliminary Study for Protective Coatings on Sliced Fruits. **Proceedings of the 4th ISNAPOL (Natural Polymers and Composites IV)**, p. 390, 2009.
- ASTM STANDARD D644-99. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In: **Annual book of ASTM Standards**. American Society fo Testing and Materials: Philadelphia, 1999.
- ASTM STANDARD D882-09. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: **Annual book of ASTM Standards**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.
- ASTM STANDARD E 96 -95. Standard test method for water vapor transmission of materials. In: **Annual book of ASTM Standards**. American Society fo Testing and Materials: Philadelphia, 1995.
- BANWELL, C. N.; MCCASH, E. M. **Fundamentals of molecular spectroscopy**. [s.l.] McGraw-Hill London, 1972.
- BARUQUE FILHO, E. A.; MARIA DA GRACA, A. B.; SANT'ANNA, G. L. Babassu coconut starch liquefaction: an industrial scale approach to improve conversion yield. **Bioresource technology**, v. 75, n. 1, p. 49–55, 2000.
- BELHADI, B. et al. Three small-scale laboratory steeping and wet-milling procedures for isolation of starch from sorghum grains cultivated in Sahara of Algeria. **Food and Bioproducts Processing**, v. 91, n. 3, p. 225–232, 2013.
- BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v. 82, n. 1, p. 17–25, set. 2007.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911–917, 1959.
- CAEL, S. J.; KOENIG, J. L.; BLACKWELL, J. Infrared and raman spectroscopy of carbohydrates. **Carbohydrate Research**, v. 29, n. 1, p. 123–134, jul. 1973.
- CASTRO, A. M.; PEREIRA, N. J. Produção, propriedades e aplicação de celulases na hidrólise de resíduos agroindustriais. **Química Nova**, v. 33, n. 1, p. 181–188, 2010.
- CINELLI, B. A. et al. Granular starch hydrolysis of babassu agroindustrial residue: A bioprocess within the context of biorefinery. **FUEL**, v. 124, p. 41–48, 2014.
- COMA, V. Polysaccharide-based biomaterials with antimicrobial and antioxidant properties. **Polímeros**, v. 23, n. 3, p. 287–297, 2013.
- CONDÉS, M. C.; AÑÓN, M. C.; MAURI, A. N. Amaranth protein films from thermally treated proteins. **Journal of Food Engineering**, v. 119, n. 3, p. 573–579, dez. 2013.
- CORAL, D. F. et al. Determination of the gelatinization temperature of starch presented in

- maize flours. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 167, n. 1, p. 12057, 2009.
- CORREIA, P. R.; BEIRÃO-DA-COSTA, M. L. Starch isolation from chestnut and acorn flours through alkaline and enzymatic methods. **Food and Bioproducts Processing**, v. 90, n. 2, p. 309–316, 2012.
- CRUZ, R.; CIACCO, C. F. Fabricação de amido e sua utilização. **Série: Tecnologia Agroindustrial**, 1982.
- DAUDT, R. M. et al. Comparative study on properties of edible films based on pin a (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.
- DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físicoquímicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, 2008.
- DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, 2010a.
- DIAS, A. B. et al. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. **Journal of Cereal Science**, v. 51, n. 2, p. 213–219, mar. 2010b.
- DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080–2092, 2000.
- FABIAN, H.; SCHULTZ, C. P. Fourier Transform Infrared Spectroscopy in Peptide and Protein Analysis. In: **Encyclopedia of Analytical Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2000.
- FARIA, F.; VERCELHEZE DE OLIVEIRA, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487–492, 2012.
- GALDEANO, M. C. et al. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, n. 2, p. 532–538, 2009.
- GARCIA, V. et al. Structural changes of cassava starch granules after heating at intermediate water contents. **Starch-Stärke**, v. 49, n. 5, p. 171–179, 1997.
- GÁSPÁR, M.; KÁLMÁN, G.; RÉCZEY, K. Corn fiber as a raw material for hemicellulose and ethanol production. **Process Biochemistry**, v. 42, n. 7, p. 1135–1139, 2007.
- GAUDIN, S. et al. Plasticisation and mobility in starch-sorbitol films. **Journal of Cereal Science**, v. 29, n. 3, p. 273–284, 1999.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- GUNSTONE, F. D.; NORRIS, F. A. Lipids in foods: chemistry, biochemistry and technology. **Hamilton, R.J., Bhati, A (eds), Elsevier, Oxford Pergamon Press.**, v. 1, 2013.
- HASSIMOTTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 2928–2935, 2005.
- HILLIS, W. E.; SWAIN, T. The phenolic constituents of *Prunus domestica*. II.—The analysis of tissues of the Victoria plum tree. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 10, n. 2, p. 135–144, 1959.
- HOOVER, R. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate polymers**, v. 45, n. 3, p. 253–267, 2001.
- HUNTERLAB. User's Manual. **Manual Version 1.5.**, 1997.
- JIN, H. et al. Effects of different drying methods on textural properties of nanocellulose aerogels. **Proceedings of 17th International Conference on Composite Materials**, p. 27–31, 2009.
- JULIANO, B. O. A simplified assay for milled-rice amylose. **Cereal Science Today**, v. 16, p.

- 334–340, 1971.
- KACURAKOVA, M. et al. FT-IR study of plant cell wall model compounds: pectic polysaccharides and hemicelluloses. **Carbohydrate polymers**, v. 43, n. 2, p. 195–203, 2000.
- KARIM, A. A. et al. Pasting and retrogradation properties of alkali-treated sago (Metroxylon sagu) starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 6, p. 1044–1053, 2008.
- KARIM, A. A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. Methods for the study of starch retrogradation. **Food chemistry**, v. 71, n. 1, p. 9–36, 2000.
- KIZIL, R.; IRUDAYARAJ, J.; SEETHARAMAN, K. Characterization of irradiated starches by using FT-Raman and FTIR spectroscopy. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 50, n. 14, p. 3912–3918, 2002.
- LI, J.-Y.; YEH, A.-I. Relationships between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v. 50, n. 3, p. 141–148, 2001.
- LI, M. et al. Structural characterization of alkaline hydrogen peroxide pretreated grasses exhibiting diverse lignin phenotypes. **Biotechnology for biofuels**, v. 5, n. 1, p. 1, 2012.
- LI, X.; FRANKE, A. A. Fast HPLC–ECD analysis of ascorbic acid, dehydroascorbic acid and uric acid. **Journal of Chromatography B**, v. 877, n. 10, p. 853–856, 2009.
- LI, Y. et al. Paste viscosity of rice starches of different amylose content and carboxymethylcellulose formed by dry heating and the physical properties of their films. **Food Chemistry**, v. 109, n. 3, p. 616–623, ago. 2008.
- LIMA, B. N. B. et al. Estudo do amido de farinhas comerciais comestíveis. **Polímeros**, v. 22, n. 5, p. 486–490, 2012.
- LIN, L. et al. Comparative structure of starches from high-amylose maize inbred lines and their hybrids. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 19–28, 2016.
- LUO, F. et al. Preparation and characterisation of crosslinked waxy potato starch. **Food Chemistry**, v. 115, n. 2, p. 563–568, 2009.
- MA, X. F.; YU, J. G.; WAN, J. J. Urea and ethanolamine as a mixed plasticizer for thermoplastic starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 64, n. 2, p. 267–273, maio 2006.
- MACHADO, A. E. H. et al. Photocatalytic degradation of lignin and lignin models, using titanium dioxide: the role of the hydroxyl radical. **Chemosphere**, v. 40, n. 1, p. 115–124, 2000.
- MALI, S. et al. Mechanical and thermal properties of yam starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 157–164, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Seminário: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.
- MANDAL, A.; CHAKRABARTY, D. Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 3, p. 1291–1299, 2011.
- MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, maio 2014.
- MANIGLIA, B. C. et al. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64, n. 2, p. 1187e1195, 2015.
- MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Mechanism of plasticizers action. **Handbook of Plasticizers, Elsevier.**, p. 119–133, 2012.
- MARTIN-POLO, M.; MAUGUIN, C.; VOILLEY, A. Hydrophobic films and their efficiency

- against moisture transfer. 1. Influence of the film preparation technique. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 40, n. 3, p. 407–412, 1992.
- MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. **Evaluación de la calidad culinaria y molinera del arroz. Guía de estudio**. Cali, CIAT: CIAT, 1989.
- MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 220–227, 2012.
- MEHYAR, G. F.; HAN, J. H. Physical and mechanical properties of high-amylose rice and pea starch films as affected by relative humidity and plasticizer. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 9, p. E449–E454, 2004.
- MENDOZA PREZ, J. A.; ALEJANDRO, T. Chemistry of Natural Antioxidants and Studies Performed with Different Plants Collected in Mexico. **Oxidative Stress and Chronic Degenerative Diseases - A Role for Antioxidants, InTech**, 22 maio 2013.
- MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, 2012.
- NADIHA, M. Z. N. et al. Comparative susceptibilities of sago, potato and corn starches to alkali treatment. **Food chemistry**, v. 121, n. 4, p. 1053–1059, 2010.
- NAGULESWARAN, S. et al. Amylolysis of large and small granules of native triticale, wheat and corn starches using a mixture of α -amylase and glucoamylase. **Carbohydrate polymers**, v. 88, n. 3, p. 864–874, 2012.
- NAKAZAWA, Y.; WANG, Y.-J. Effect of annealing on starch–palmitic acid interaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 57, n. 3, p. 327–335, 2004.
- NARA, S.; KOMIYA, T. Studies on the relationship between water-saturated state and crystallinity by the diffraction method for moistened potato starch. **Starch - Stärke**, v. 35, n. 12, p. 407–410, 1983.
- NELSON, M. L.; MARES, T. Accessibility and lateral order distribution of the cellulose in the developing cotton fiber1. **Textile Research Journal**, v. 35, n. 7, p. 592–603, 1965.
- NODA, T. et al. Relationships between chain length distribution of amylopectin and gelatinization properties within the same botanical origin for sweet potato and buckwheat. **Carbohydrate Polymers**, v. 37, n. 2, p. 153–158, 1998.
- OETARI, S. et al. Effects of curcumin on cytochrome P450 and glutathione S-transferase activities in rat liver. **Biochemical pharmacology**, v. 51, n. 1, p. 39–45, 12 jan. 1996.
- OH, S. Y. et al. FTIR analysis of cellulose treated with sodium hydroxide and carbon dioxide. **Carbohydrate Research**, v. 340, n. 3, p. 417–428, 2005.
- OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Effect of heat-moisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. **Food Hydrocolloids**, v. 22, n. 2, p. 225–230, 2008.
- OLIVEIRA, P. H. R. DE. Phenol (CAS 108-95-2). **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1579–1593, 2015.
- PALACIOS-FONSECA, A. J. et al. Effect of the alkaline and acid treatments on the physicochemical properties of corn starch. **CyTA-Journal of Food**, v. 11, n. sup1, p. 67–74, 2013.
- PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch–chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 16, p. 7499–7504, 2009.
- PELISSARI, F. M. et al. Isolation and characterization of the flour and starch of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Starch - Stärke**, v. 64, n. 5, p. 382–391, maio 2012.
- PELISSARI, F. M. et al. Optimization of process conditions for the production of films based on the flour from plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **LWT - Food Science and**

- Technology**, v. 52, n. 1, p. 1–11, jun. 2013.
- PÉREZ-PACHECO, E. et al. Isolation and characterization of starch obtained from *Brosimum alicastrum* Swartz Seeds. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 920–927, 2014.
- PIERMARIA, J. et al. Kefiran films plasticized with sugars and polyols: water vapor barrier and mechanical properties in relation to their microstructure analyzed by ATR/FT-IR spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 25, n. 5, p. 1261–1269, 2011.
- PROSKY, L. What is fibre? Current controversies. **Trends in food science & technology**, v. 10, n. 8, p. 271–275, 1999.
- RICCIARDI, R. et al. Short time dynamics of solvent molecules and supramolecular organization of poly (vinyl alcohol) hydrogels obtained by freeze/thaw techniques. **Macromolecules**, v. 38, n. 15, p. 6629–6639, 2005.
- ROCHA, T. S.; DEMIATE, I. M.; FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.
- SALAS-VALERO, L. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Biofilms based on canihua flour (*Chenopodium Pallidicaule*): Design and characterization. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 14–21, 2015.
- SANDHU, K. S. et al. A comparison of native and oxidized normal and waxy corn starches: Physicochemical, thermal, morphological and pasting properties. **LWT-Food Science and Technology**, v. 41, n. 6, p. 1000–1010, 2008.
- SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in colloid and interface science**, v. 161, n. 1, p. 124–138, 2010.
- SILVERSTEIN, R. M. et al. Spectrometric identification of organic compounds. **John Wiley & Sons**, v. 1, 2014.
- SOARES, R. M. D. Caracterização parcial de amido em cultivares brasileiros de cevada (*Hordeum vulgare* L.). 2003.
- SOBRAL, P. J. et al. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. **Pesq. agropec. bras., Brasília**, v. 39, n. 3, p. 255–262, 2004.
- STADING, M.; HERMANSSON, A.-M.; GATENHOLM, P. Structure, mechanical and barrier properties of amylose and amylopectin films. **Carbohydrate Polymers**, v. 36, n. 2, p. 217–224, 1998.
- SUORTTI, T.; GORENSTEIN, M. V.; ROGER, P. Determination of the molecular mass of amylose. **Journal of Chromatography A**, v. 828, n. 1–2, p. 515–521, dez. 1998.
- TAKO, M. et al. The principles of starch gelatinization and retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**, v. 2014, 2014.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Potential of *Amaranthus cruentus* BRS Alegria in the production of flour, starch and protein concentrate: Chemical, thermal and rheological characterization. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 90, n. 7, p. 1185–1193, 2010.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1731–1738, 2011.
- TAPIA-BLÁCIDO, D.; SOBRAL, P. J.; MENEGALLI, F. C. Development and characterization of biofilms based on Amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). **Journal of Food Engineering**, v. 67, n. 1–2, p. 215–223, 2005.
- TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of Cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151–165, 2004.
- TORRES, B. B.; MARZZOCO, A. Bioquímica básica. **Rio de Janeiro: Guanabara Koohan**, 2007.

- TUKOMANE, T. et al. Preparation and Characterization of Annealed-Enzymatically Hydrolyzed Tapioca Starch and the Utilization in Tableting. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 1, p. 33–45, 2007.
- TURHAN, K. N.; ŞAHBAZ, F. Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. **Journal of Food Engineering**, v. 61, n. 3, p. 459–466, 2004.
- VALENCIA, G. A. et al. Physicochemical, morphological, and functional properties of flour and starch from peach palm (*Bactris gasipaes* K.) fruit. **Starch-Stärke**, v. 67, n. 1–2, p. 163–173, 2015.
- VIEIRA, L. M.; SOUSA, M. S. B.; LIMA, A. DE. Compostos fenólicos e atividade antioxidante do extrato etanólico do mesocarpo do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Nutrire**, v. 36, n. Suplemento, p. 167, 2011.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, mar. 2011.
- WANG, S.; COPELAND, L. Effect of acid hydrolysis on starch structure and functionality: A review. **Critical reviews in food science and nutrition**, v. 55, n. 8, p. 1081–1097, 2015.
- WURZBURG, O. B. Modified starches-properties and uses. **CRC Press Inc., Boca Raton, FL.**, p. 277, 1986.
- XIE, X. S. et al. Isolation and characterization of wheat bran starch. **Food Research International**, v. 41, n. 9, p. 882–887, 2008.
- ZHANG, S. et al. Modified corn starches with improved comprehensive properties for preparing thermoplastics. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 6, p. 258–268, 2007.
- ZHANG, Y.; HAN, J. H. Plasticization of pea starch films with monosaccharides and polyols. **Journal of Food Science**, v. 71, n. 6, p. E253–E261, 2006.

**Capítulo 5. OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO PROCESSO PARA
ELABORAÇÃO DE FILMES DE AMIDOS DE BABAÇU**

1. Apresentação

Este capítulo aborda um estudo das condições de processo de elaboração de filmes a base dos amidos extraídos por moagem em meio ácido (AS), neutro (WS) e alcalino (KS). Para isso, o efeito da temperatura de aquecimento (T_a) e da concentração de plastificante (C_s) sobre as propriedades mecânicas (tensão, elongação e Módulo de Young), solubilidade em água, umidade, permeabilidade ao vapor de água, molhabilidade, atividade antioxidante, opacidade e cor dos filmes de amido de babaçu (AS, WS e KS) foi estudado através de um Delineamento Central Composto Rotacional 2^2 . Para cada tipo de amido de babaçu foram elaborados 11 experimentos de acordo com o planejamento estipulado (três pontos centrais, quatro axiais e 4 experimentos intermediários) totalizando 33 experimentos.

A partir dos dados experimentais foi possível construir modelos matemáticos codificados para as diferentes propriedades medidas dos filmes. Estes modelos foram avaliados estaticamente a traves de uma Análise de variância (ANOVA), que permitiu determinar sua significância a 95% de confiança.

A partir dos modelos codificados e estatisticamente significativos foi possível construir as superfícies de resposta e assim determinar as condições de processo que permitam obter filmes com as melhores propriedades mecânicas (tensão, elongação e Módulo de Young), menor solubilidade em água, menor permeabilidade ao vapor d'água dos filmes, menor hidroflicidade, maior atividade antioxidante e menor diferença de cor e opacidade.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

A farinha de mesocarpo de babaçu foi fornecida pela indústria “Coopaesp” (Esperantinópolis - Maranhão). Este material foi produzido durante a separação da semente de babaçu, utilizada para extração do óleo de babaçu. A farinha de mesocarpo de babaçu foi transportada e armazenada no laboratório a 10 °C. Os amidos de babaçu foram obtidos por métodos detalhado no Capítulo 4. Os três diferentes métodos utilizados para a extração do amido de babaçu foram: moagem em meio ácido (método AS), em água (método WS) e em meio alcalino (método KS). O plastificante sorbitol foi adquirido pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil). O radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) foi adquirido pela Sigma-Aldrich (São Paulo, Brasil).

2.2 Produção dos filmes

Os filmes foram elaborados por método *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). Inicialmente foi preparada uma suspensão de 4% de amido (m/m) em água deionizada, e homogeneizada por 10 minutos utilizando um Ultra-Turrax (Dispensor Extratur®, QUIMIS, Brasil). Em seguida, a suspensão foi aquecida (foram avaliadas as temperaturas de 78 a 92 °C) sob agitação magnética (IKA® C-MAG HS7-Marconi) por 45 minutos, adicionou-se o plastificante sorbitol (foram avaliadas as concentrações de 26 a 54 g plastificante/ 100 g de amido) e aqueceu-se por mais 15 minutos. Em seguida, a solução passou pelo banho de ultrassom (Ultracleaner 1400, Uniquer - Brasil) por 10 minutos para a retirada de bolhas. Posteriormente, a solução foi adicionada nas placas de acrílico mantendo a gramatura de 0,15 g/m². Em seguida, os filmes foram secos durante 12 h em estufa com circulação forçada (Q314M, QUIMIS ®) a 35°C e 45% UR em uma estufa (BOD modelo SL 200-364, marca SOLAB® (Piracicaba – Brasil)). Os filmes secos foram cortados em moldes e acondicionados em dessecadores a 58% UR (solução saturada de NaBr) e temperatura ambiente.

2.3 Planejamento experimental

Os filmes de amidos de babaçu foram elaborados utilizando sorbitol como plastificante, visto que foi o plastificante que melhor interagiu com os amidos AS e KS na concentração de 19 g/100 g amido. Para efeitos de comparação também foi utilizado o sorbitol para os filmes WS, apesar de o glicerol ter sido mais efetivo para os filmes deste

amido. Além do fato de ser interessante o estudo com este plastificante visto o seu uso ser menos explorado que o glicerol.

Um Delineamento Central Composto Rotacional 2^2 (quatro experimentos + quatro pontos axiais + três pontos centrais), considerando as variáveis: temperatura de aquecimento (T_a) e concentração de sorbitol (C_s) foi utilizado para determinar o efeito dessas variáveis sobre as propriedades mecânicas (tensão, elongação, módulo de Young), umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, molhabilidade (ângulo de contato), atividade antioxidante, cor e opacidade.

A matriz do planejamento e os valores das variáveis codificadas e reais estão apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Matriz do planejamento experimental dos filmes com diferentes amidos de babaçu

Ensaio	$T_a (X_1)^*$	$C_s (X_2)^*$
1	80(-1)	30(-1)
2	80(-1)	50(+1)
3	90(+1)	30(-1)
4	90(+1)	50(+1)
5	78(-1,414)	40(0)
6	92(+1,414)	40(0)
7	85(0)	26(-1,414)
8	85(0)	54(+1,414)
9	85 (0)	40(0)
10	85(0)	40(0)
11	85(0)	40(0)

* X_1 e X_2 : valores codificados

T_a : temperatura de aquecimento

C_s : concentração de plastificante

A metodologia de superfície de resposta foi utilizada para analisar os resultados utilizando o programa *Statistica* 12.0. Assim, os dados obtidos das propriedades dos filmes foram ajustados ao modelo polinomial de segunda ordem, de acordo com a Equação 5.1.

$$Y_i = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 + b_{11}X_1^2 + b_{22}X_2^2 \quad (5.1)$$

Sendo:

Y_1 : função resposta;

b_0 : coeficiente relativo à interpretação do plano com o eixo resposta;

b_1, b_2 : coeficientes lineares estimados pelo método dos mínimos quadrados;

b_{11}, b_{22} : coeficientes das variáveis quadráticas;

b_{12} : coeficiente de interação entre as variáveis independentes.

Através do *Statistica* 12.0 foi possível obter a análise da variância (ANOVA) para avaliação da significância dos modelos matemáticos obtidos, através do teste F, e a obtenção das superfícies de resposta em função das variáveis estudadas, dentro do intervalo de confiança de 95%.

Os efeitos das variáveis T_a (temperatura de aquecimento) e concentração de sorbitol (C_s) sobre as propriedades mecânicas, funcionais e ativa foram apresentadas em Diagramas de Pareto. O Diagrama de Pareto está associado aos efeitos de cada variável individualmente e suas interações, de duas a duas, em que o efeito é significativo no rendimento quanto mais à direita da linha vermelha ele estiver, no nível de significância de 95% de confiança (MENDENHALL; SINCICH; BOUDREAU, 2016).

Segundo a análise de variância (ANOVA) foram obtidos os modelos codificados que foram estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), preditivos ($F_{\text{tabelado}} > F_{\text{falta de ajuste}}$) ($p < 0,05$) e com modelos de ajustamento aceitáveis ($R^2 \sim 1$). Os modelos codificados apresentam a função de prever o valor de uma propriedade sem a necessidade da realização de um novo experimento, no entanto só pode ser utilizada dentro da faixa do planejamento realizado.

2.4 Caracterização dos filmes

Os métodos empregados para avaliar as propriedades dos filmes: espessura, opacidade, propriedades mecânicas, propriedades funcionais (umidade, solubilidade a água, permeabilidade ao vapor de água, molhabilidade dos filmes) foram os mesmos empregados para caracterização dos filmes de cúrcuma, explorados no Capítulo 2 e dos filmes de babaçu explorados no Capítulo 4. Dessa forma, neste capítulo os métodos serão menos detalhados, pois mais informações sobre as metodologias podem ser encontradas no Capítulo 2.

A **espessura** dos filmes pré-condicionados (58% UR, 25 °C) foi avaliada através da espessura média resultante de 10 medições em posições aleatórias usando um micrômetro digital Zaas- Precision de ponta plana (com resolução de 1 μm).

A opacidade e a cor dos filmes foram determinadas segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil (MiniScan XE (Hunterlab - Riston, Virgínia, EUA) de acordo com o método Hunterlab (1997). Para a determinação da cor foram obtidas as coordenadas da escala CIElab (L, a, b).

O teste mecânico de tração dos filmes foi realizado em um Texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument) empregando-se o software do equipamento “Texture Expert” versão 1.22. As análises foram realizadas em quintuplicata. A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM STANDARD D882-09 (2009).

O teor de umidade nos filmes foi determinado segundo a técnica da ASTM D644-94 (2004). As amostras foram colocadas em pesa filtros e levadas à estufa (*Quimis, Q314M292, Brasil*) a 105 °C por 24 horas.

A solubilidade em água foi calculada como a percentagem de matéria seca do filme solubilizado após imersão durante 24 horas em água a 25 ± 2 °C (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992) como descrito por Tapia-Blácido; Sobral; Menegalli (2011).

O teste de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi realizado utilizando o método padrão ASTM E96-95 modificado (ASTM STANDARD E 96 -95, 1995).

Determinou-se a molhabilidade por medições de ângulo de contato utilizando o equipamento OCA -20 Dataphysics (OCA 20, Dataphysics, Alemanha).

As análises de opacidade, umidade, solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e molhabilidade (ângulo de contato) foram realizadas em triplicata.

A atividade antioxidante dos filmes foi determinada segundo o método DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) de acordo com a metodologia de (MARTINS; CERQUEIRA; VICENTE, 2012). Este método foi bem detalhado no Capítulo 4, sendo apenas citado neste capítulo.

3. Resultados e Discussão

3.1 Espessura e Propriedades mecânicas

As Tabelas 5.2 e 5.3 apresentam os resultados obtidos para a espessura e para propriedades mecânicas dos filmes elaborados de acordo com o Delineamento Composto Central Rotacional 2².

Observando as Tabelas 5.2 e 5.3, percebe-se que diferentes condições de temperatura de aquecimento (T_a) e concentração de sorbitol (C_s) afetam de maneiras diferentes a espessura e as propriedades mecânicas dos filmes de amidos de babaçu produzidos.

As espessuras dos filmes de babaçu foram inferiores a 77 μm , sendo, portanto estes filmes menos espessos que filmes de banana (86 μm) elaborados por Pelissari et al. (2013) e mais espessos que filmes de amido de pinhão elaborados por Daudt et al. (2016).

O filme de amido WS obtido a 80 °C com 30 g de sorbitol/ 100 g amido foi o que apresentou o maior valor de tensão na ruptura (59,26 MPa) quando comparado aos filmes de amido AS e KS. O valor máximo de tensão deste filme é bem superior à de outros filmes de amido que apresentam até menor teor de plastificante, como filmes de amido de achira elaborados por Andrade-Mahecha, (2009) (17% de glicerol, 18,6 MPa de tensão) e filmes de amido de banana elaborados por Pelissari et al. (2013) (19% de glicerol, 19,3 MPa de tensão). Geralmente, valores mais altos de tensão são encontrados em filmes de amido sem adição de plastificante, como no caso de filme de amido de pinhão (46,54 MPa, DAUDT et al. (2016)) que mesmo assim não alcançou a alta resistência deste material de babaçu.

Comparando a elongação obtida para os diferentes experimentos realizados na elaboração dos filmes de amidos de babaçu, notou-se que o maior valor de elongação fora obtido para filmes de amido AS produzidos a 85 °C adicionados de 54 g de sorbitol/ 100 g amido (29,21%) e o menor para filmes de amido KS produzidos a 80 °C adicionados de 30 g de sorbitol/ 100 g amido (2,06%). O máximo valor de elongação encontrado nos filmes de babaçu é inferior a de filmes de amido quinoa obtidos por Araújo-Farro et al. (2010) (21,2% de glicerol, 58,1% de elongação) e superior a de filmes de amido de amaranto (22,5% de glicerol, 18,6% de elongação).

Em relação ao módulo de Young, foi obtido o mesmo comportamento que para a tensão. O filme de amido WS foi o que apresentou a maior rigidez (5388,01 MPa) na condição de 80 °C e 30 g de sorbitol/ 100 g amido, comparado aos demais amidos. A rigidez do filme de babaçu que apresenta o valor máximo é muito superior a de outros filmes de amido encontrados na literatura, como filmes de amido de achira elaborados por Andrade-Mahecha, (2009) (17% de glicerol, 1772 MPa de rigidez) e filmes de amido de pinhão elaborados por Daudt et al. (2016) (0% de glicerol, 2586 MPa de rigidez).

Generalizando, pode-se observar que filmes de amido WS são mais resistentes e rígidos e filmes com o amido AS são mais alongáveis.

Tabela 5.2. Espessura e tensão dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Exp.	T _a (X ₁)*	Cs (X ₂)*	Espessura (μm)			Tensão (MPa)		
			AS	WS	KS	AS	WS	KS
1	80(-1)	30(-1)	72,00 ± 0,86	56,30±1,15	51,40±6,62	16,20±0,86	59,52 ± 5,83	21,53 ± 7,76
2	80(-1)	50(+1)	69,00 ± 1,00	68,00±1,32	55,67±8,14	7,54±2,94	27,10 ± 2,72	9,88 ± 2,07
3	90(+1)	30(-1)	67,00 ± 3,00	60,70±9,07	63,20±8,47	21,00±1,51	21,28 ± 2,04	14,46 ± 1,19
4	90(+1)	50(+1)	63,00 ± 2,00	58,00±2,55	63,50±2,12	8,71±1,00	6,26 ± 0,76	7,94 ± 1,25
5	78(-1,414)	40(0)	60,00 ± 3,00	70,00±3,61	59,67±7,02	9,79±1,19	32,98 ± 1,58	18,94 ± 2,27
6	92(+1,414)	40(0)	64,16 ± 1,84	62,00±6,00	54,00±6,08	13,52±1,56	14,52 ± 0,38	12,58 ± 1,33
7	85(0)	26(-1,414)	65,66 ± 4,34	70,67±3,79	48,25±6,50	30,18±1,91	19,85 ± 2,62	29,51 ± 3,84
8	85(0)	54(+1,414)	70,33 ± 0,50	48,00±4,00	77,00±10,15	8,58±0,70	4,74 ± 0,65	7,66 ± 0,34
9	85 (0)	40(0)	70,25 ± 4,15	54,67±2,08	60,00±6,93	11,48±2,19	5,86 ± 0,20	5,37 ± 0,19
10	85(0)	40(0)	67,55 ± 3,70	58,00±5,57	59,25±3,77	10,76±1,58	6,56 ± 0,29	6,33 ± 0,68
11	85(0)	40(0)	68,78 ± 2,18	62,67±6,66	64,25±7,63	10,40±1,19	6,95 ± 0,75	6,25 ± 0,63

Exp.: experimento

*T_a: temperatura de aquecimento (°C), Cs: concentração de sorbitol (g/100 g amido)

Tabela 5.3. Elongação e Módulo de Young dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Exp.	T _a (X ₁)*	Cs (X ₂)*	Elongação (%)			Módulo de Young (MPa)		
			AS	WS	KS	AS	WS	KS
1	80(-1)	30(-1)	9,79±0,51	5,34 ± 1,06	2,06 ± 0,35	1127,73±17,64	5388,01±206,83	1916,46±135,00
2	80(-1)	50(+1)	23,12±2,94	23,20 ± 3,08	3,99 ± 1,10	300,90±19,26	1788,98±146,35	993,93±128,76
3	90(+1)	30(-1)	3,80±0,87	3,72 ± 0,69	5,52 ± 3,07	1469,47±155,02	1758,58±103,48	1353,88± 66,20
4	90(+1)	50(+1)	21,65±2,92	23,39 ± 1,59	11,63 ± 1,16	421,93±55,36	258,93±38,88	453,00±49,92
5	78(-1,414)	40(0)	17,26±0,36	15,92 ± 2,34	2,57 ± 0,63	255,90±19,13	4111,43±100,63	1490,1±60,61
6	92(+1,414)	40(0)	10,23±0,21	7,26 ± 2,21	9,28 ± 0,40	558,63±65,11	1103,23±38,21	902,60±110,18
7	85(0)	26(-1,414)	2,74±0,72	2,77 ± 0,73	2,84 ± 0,70	1815,53±93,08	908,10±125,40	2244,8±44,33
8	85(0)	54(+1,414)	29,21±3,02	21,98 ± 2,44	18,40 ± 1,67	316,70±56,32	172,90±10,40	314,10±19,71
9	85 (0)	40(0)	12,49±147	20,78 ± 0,43	14,61 ± 2,06	560,15±95,15	243,73±19,48	194,40±20,65
10	85(0)	40(0)	13,49±0,34	18,58 ± 4,33	15,15 ± 4,17	508,57±163,87	250,10±29,98	282,83±52,46
11	85(0)	40(0)	14,88±0,31	21,83 ± 2,77	15,87 ± 2,02	495,57±33,88	280,47±54,40	221,08±42,86

Exp.: experimento

*Ta: temperatura de aquecimento (°C), Cs: concentração de sorbitol (g/100 g amido)

Na Figura 5.1 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (Ta) e concentração de sorbitol (Cs) sobre a espessura e a tensão dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu.

Figura 5.1. Diagrama de Pareto para a espessura e tensão dos filmes de amido de babaçu (AS, WS e KS)

Nota-se que todos os termos lineares e quadráticos de Ta e Cs não foram significativos para a espessura, indicando que estas variáveis não afetaram significativamente ($p > 0,05$) nesta propriedade para os filmes de amido AS, WS e KS.

Avaliando essa figura nota-se que apenas a concentração de sorbitol (Cs) apresentou efeito na tensão dos filmes de amido AS. Para o filme de amido WS houve maior efeito de Ta que Cs e filme de amido KS apresentou comportamento inverso, com maior efeito de Cs que Ta. O efeito de Cs sobre a tensão na ruptura dos filmes de amido AS, WS e KS foi negativo, isto é, à medida que aumentou a concentração de plastificante, a resistência mecânica do filme diminuiu. A adição de um plastificante geralmente reduz as forças intermoleculares coesivas ao longo das cadeias de polímero, aumentando o volume livre entre os polímeros de amido, que podem então mover-se mais livremente entre si, diminuindo a sua rigidez (VIEIRA et al., 2011b).

Em relação à temperatura de aquecimento (Ta), esta variável teve efeitos diferentes na tensão na ruptura dos filmes de amido WS e KS. Para filme de amido KS, a Ta teve efeito positivo, isto significa que um aumento na Ta resulta em um aumento na tensão destes filmes. O aumento da temperatura de aquecimento promove maior lixiviação da amilose presente nos amidos, fornecendo uma gelatinização mais completa dos grânulos presentes (MANIGLIA et al., 2014). O processo de lixiviação da amilose é importante para a formação do gel e a subsequente formação de filmes, pois este polímero apresenta estrutura mais linear que a amilopectina e permite que as moléculas se orientem paralelamente, aproximando-se de modo que favoreça a formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila dos polímeros adjacentes, formando cristalitos (TAKO et al., 2014). A maior interação entre os polímeros de amilose fornece filmes mecanicamente mais resistentes devido à maior proximidade entre os polímeros de amido, o que facilita a formação da matriz e proporciona maior concentração de polímero por unidade de área (MUSCAT et al., 2012b). Por outro lado, para filme de amido WS, a Ta teve efeito negativo, isto significa que um aumento na Ta resulta em uma redução na tensão destes filmes. O aumento da temperatura de aquecimento pode estar prejudicando a presença dessas interações entre os polímeros de amido para a formação da matriz filmogênica deste material, resultando em filmes menos resistentes.

Na Figura 5.2 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (Ta) e concentração de sorbitol (Cs) sobre a elongação e o módulo de Young dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu.

Figura 5.2. Diagrama de Pareto para a elongação e o módulo de Young dos filmes de amido de babaçu (AS, WS e KS)

Avaliando a Figura 5.2, nota-se que a concentração de sorbitol (Cs) apresentou maior efeito na elongação dos filmes de amido AS e WS do que a temperatura de aquecimento (Ta). No entanto, filmes de amido KS tiveram maior efeito da temperatura de aquecimento do que da concentração de sorbitol nesta propriedade.

O efeito de Cs sobre a elongação dos filmes de amido AS e WS foi positivo, isto é, à medida que aumentou a concentração de plastificante, a flexibilidade destes filmes aumentou. De acordo com Vieira et al. (2011), a adição do plastificante aumenta a flexibilidade dos filmes, ao reduzir as forças intermoleculares coesivas ao longo das cadeias de polímero, permitindo maior maleabilidade.

Em relação à temperatura de aquecimento, esta variável teve efeito negativo sobre a alongação dos filmes de amido AS, WS e KS, isto significa que um aumento na Ta resulta em diminuição da flexibilidade destes filmes. Conforme mencionado para a tensão destes filmes, a temperatura de aquecimento atua aumentando a lixiviação da amilose que é polímero do amido que apresenta estrutura mais linear que a amilopectina e permite formar matriz mais coesa, com maior presença de forças intermoleculares, de forma a resultar em menor flexibilidade nesta matriz (MUSCAT et al., 2012b).

Nota-se na Figura 5.2 também que a concentração de sorbitol (Cs) apresentou mais efeito no módulo de Young dos filmes de amido AS e KS do que a temperatura de aquecimento (Ta). No entanto, filmes de amido WS tiveram maior efeito da temperatura de aquecimento do que da concentração de sorbitol.

O efeito de Cs sobre o módulo de Young dos filmes de amido AS, WS e KS foi negativo, isto é, à medida que aumentou a concentração de plastificante, a rigidez destes filmes diminuiu. Assim como para a tensão, a adição de um plastificante geralmente reduz as forças intermoleculares coesivas ao longo das cadeias de polímero de forma a reduzir a rigidez dos filmes (VIEIRA et al., 2011b).

Em relação à temperatura de aquecimento, esta variável teve efeito negativo sobre o módulo de Young dos filmes de amido WS, indicando que um aumento na Ta resulta em redução na rigidez destes filmes. Por outro lado, a temperatura de aquecimento teve efeito positivo sobre o módulo de Young dos filmes de amido AS e KS, indicando que um aumento na Ta resulta em aumento na rigidez destes filmes.

De acordo com Arvanitoyannis; Nakayama & Aiba (1998), o uso de temperatura de aquecimento elevada para a elaboração de filmes permite a formação de uma matriz mais compactada onde ocorre uma ligação intermolecular extensa, formando um maior alinhamento entre as cadeias presentes. A obtenção de filmes mais resistentes e rígidos em maiores temperaturas de aquecimento foi relatada também por Maniglia et al. (2014) em filmes de farinha de cúrcuma, por Andrade-Mahecha; Tapia-Blácido; Menegalli (2012) em filmes de farinha de achira e por Tapia-Blácido; Sobral & Menegalli (2011) em filmes de farinha de amaranto. No caso do amido WS, o efeito da temperatura de aquecimento na formação da matriz é um pouco mais complexo. O amido WS apresenta o maior teor de amilose (36,56%) que os amidos AS (21,29%) e KS (24,82%), portanto este amido já apresenta maior probabilidade de formação das interações de amilose-amilose devido a maior presença deste polímero. Dessa forma, o aumento da temperatura de aquecimento pode estar

prejudicando a presença dessas interações entre os polímeros para a formação da matriz filmogênica deste material. A temperatura de aquecimento maior pode ter promovido à degradação de parte da amilose lixiviada, pois este polímero é mais vulnerável a temperatura, devido a sua característica amorfa, que a amilopectina que é mais cristalina (TUKOMANE et al., 2007). Outro fato é o amido WS apresentar menor grau de pureza (92,04%) que o amido AS (95,29%) e KS (97,00%). Pois o aumento da temperatura de aquecimento pode estar melhor dispersando, desaglomerando às impurezas como fibras, proteínas e lipídeos e estas estruturas estão inserindo entre os polímeros de amido, reduzindo o número relativo de uniões polímero-polímero, o que resulta em menor resistência e rigidez para a matriz (MARCILLA; BELTRÁN, 2012b).

Os valores da espessura e das propriedades mecânicas dos filmes avaliadas foram ajustados ao modelo quadrático polinomial segundo o delineamento central composto rotacional 2^2 . Os coeficientes de regressão e a análise de variância (ANOVA) obtidos para as variáveis de resposta estão apresentadas nas Tabelas 5.4.

Tabela 5.4. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta espessura e tensão dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Coeficientes	Espessura (mm)			Tensão (MPa)			Elongação (%)			Módulo de Young (MPa)		
	Y_1			Y_2			Y_3			Y_4		
	AS	WS	KS	AS	WS	KS	AS	WS	KS	AS	WS	KS
β_0	68,86*	65,11*	61,17*	10,88*	6,45*	5,65*	13,62*	20,39*	15,21*	521,41*	257,95*	222,78*
Linear												
β_1	-0,64	-2,11	1,45	1,41	-10,65*	-2,25*	-2,18*	-1,71	2,57*	111,37*	1176,81*	-241,82*
β_2	-0,05	-2,88	5,65*	-6,44*	-8,60*	-6,13*	8,58*	8,09*	3,76*	-499,29*	-767,40*	-569,26*
Quadrático												
β_{11}	-2,71*	-0,04	-2,49	-0,15	11,28*	4,13*	-0,00	-3,92*	-5,26*	-33,70	1356,18*	472,21*
β_{22}	0,25	-3,37	0,41	3,71*	5,55*	5,54*	1,11	-3,53*	-2,91*	295,75*	322,45*	513,77*
Interações												
β_{12}	-0,25	-3,6	-0,99	-0,91	4,35*	1,28	1,13	0,45	1,04	-55,18	524,85*	5,41
R^2	0,40	0,31	0,54	0,95	0,84	0,92	0,99	0,44	0,90	0,99	0,89	0,98
$F_{\text{calculado}}$	5,32	0,44	6,77	40,70	5,25	14,55	116,85	23,07	11,87	135,39	8,50	61,62
F_{tabelado}	5,12	5,05	5,12	4,35	5,05	4,53	4,46	4,35	4,53	4,35	5,05	4,53
$F_{\text{faltadeajuste}}$	6,04	0,53	6,39	16,07	482,80	11,09	2,15	4,34	25,86	7,49	2775,00	8,50
F_{tabelado}^*	19,35	19,16	19,35	19,30	19,16	19,25	19,33	19,30	19,25	19,30	19,16	19,25

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$: modelo significativo,

$F_{\text{falta de ajuste}} < F_{\text{tabelado}}^*$: modelo significativo e preditivo, $p < 0,05$ (95% de intervalo de confiança).

1: temperatura, 2: concentração de plastificante

* indica significância a 95% de intervalo de confiança.

Segundo a análise de variância (ANOVA) foram obtidos os modelos codificados que foram estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), preditivos ($F_{\text{tabelado}} > F_{\text{falta de ajuste}}$) ($p < 0,05$) e com modelos de ajustamento aceitáveis ($R^2 \sim 1$).

Os modelos codificados para o filme de amido AS foram: tensão (Equação 5.2), alongação (Equação 5.3), módulo de Young (Equação 5.4). Para filme de amido KS: tensão (Equação 5.5) e módulo de Young (Equação 5.6).

Amido de babaçu AS

$$\text{Tensão (T)} = 10,88 - 6,44 X_2 + 3,71 X_2^2 \quad R^2 = 0,95 \quad (5.2)$$

$$\text{Alongação (E)} = 13,62 - 2,18 X_1 + 8,58 X_2 \quad R^2 = 0,99 \quad (5.3)$$

$$\text{Módulo de Young (MY)} = 521,41 + 111,37 X_1 - 499,29 X_2 + 295,75 X_2^2 \quad R^2 = 0,99 \quad (5.4)$$

Amido de babaçu KS

$$\text{Tensão (T)} = 5,65 - 2,25 X_1 - 6,13 X_2 + 4,13 X_1^2 + 5,54 X_2^2 \quad R^2 = 0,92 \quad (5.5)$$

$$\text{Módulo de Young (MY)} = 222,78 - 241,82 X_1 - 569,26 X_2 + 472,21 X_1^2 + 513,77 X_2^2 \quad R^2 = 0,98 \quad (5.6)$$

A partir destes modelos codificados foi possível construir superfícies de resposta para análise de cada parâmetro.

A Figura 5.3 apresenta as superfícies de resposta para a tensão dos filmes de amido AS e de amido KS.

Figura 5.3. Superfícies de respostas da tensão dos filmes de amido AS e KS

Nota-se na Figura 5.3 que para o filme de amido AS pode-se obter os maiores valores de tensão na faixa de concentrações de sorbitol de 26 a 30 g plastificante / 100 g amido, e na faixa de temperatura acima de 85 °C. Para o filme de amido KS pode-se obter regiões de máximo valor de tensão, nas concentrações de sorbitol entre 26 e 30 g plastificante / 100 g amido e acompanhada de temperatura de aquecimento de 78 a 80 °C ou na concentração de

sorbitol de 26 g plastificante / 100 g amido acompanhada de temperatura de aquecimento de 90 a 92 °C.

A Figura 5.4 apresenta as superfícies de resposta para a elongação dos filmes de amido AS.

Figura 5.4. Superfícies de respostas da elongação dos filmes de amido AS

Observando a Figura 5.4 nota-se que os maiores valores de elongação podem ser obtidos para o filme de amido AS na faixa de concentração de sorbitol 40 a 54 g de plastificante/ 100 g de amido acompanhada de temperatura de aquecimento de 78 a 85 °C.

A Figura 5.5 apresenta as superfícies de resposta para o módulo de Young dos filmes de amido AS e de amido KS.

Figura 5.5. Superfícies de respostas do módulo de Young dos filmes de amido AS e KS

Observando a Figura 5.5 nota-se que para o filme de amido AS pode ser obtidos os maiores valores de módulo de Young na faixa de concentrações de sorbitol de 26 a 30 g plastificante / 100 g amido e na faixa de temperatura acima de 85 °C. Para o filme de amido KS pode-se obter regiões de máximo valor de módulo de Young, nas concentrações de sorbitol entre 26 e 30 g plastificante / 100 g amido e acompanhada de temperatura de aquecimento de 78 a 80 °C ou na concentração de sorbitol de 26 g plastificante / 100 g amido acompanhada de temperatura de aquecimento de 92 °C.

3.2 Propriedades funcionais e ativa

3.2.1 Umidade, solubilidade e PVA dos filmes

A Tabela 5.5, apresenta os valores de umidade, solubilidade e PVA dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS) elaborados segundo o Delineamento Composto Central Rotacional 2².

Observa-se que a umidade dos filmes de babaçu nas condições de processo utilizadas foram inferiores a 10,4%, sendo menos úmidos que filmes de banana (12,2%) elaborados por Pelissari et al. (2013), por exemplo. A umidade dos filmes ser baixa é interessante porque em menor presença de água, menos micro-organismos proliferam, sendo ideal para a maior conservação de alimentos (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

Em relação à solubilidade, o filme de amido WS produzido a 90 °C adicionado de 50 g sorbitol/100 g amido foi o que apresentou maior solubilidade em água (54,53%). O filme de amido KS produzido a 85 °C adicionado de 26 g sorbitol/100 g amido foi o que apresentou menor solubilidade em água (22,00%) que é similar à obtida em filmes de amido de banana elaborados por PELISSARI et al. (2013) (21,3%).

Para a permeabilidade ao vapor de água notou-se que os menores valores foram obtidos para os filmes de amido AS e KS ($\sim 1 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) quando produzidos a 85 °C e com 26 g de sorbitol/100 g amido. Este valor se encontra próximo a de filme de amido de quinoa ($0,6 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$, (ARAUJO-FARRO et al., 2010b)). O maior valor de permeabilidade ao vapor de água foi obtido para o filme de amido KS ($3,94 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$) quando produzido com 80 °C e com 50 g de sorbitol/100 g amido. Este valor é similar ao encontrado em filmes de amido de mandioca ($3,28 \times 10^{-10} \text{ g.m}^{-1}.\text{s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ (BELIBI et al., 2014)).

Tabela 5.5. Umidade, solubilidade e permeabilidade do vapor de água (PVA) dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Experimento	Umidade (%)			Solubilidade (%)			PVA ($\cdot 10^{-10} \cdot \text{g} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$)		
	AS	WS	KS	AS	WS	KS	AS	WS	KS
1	7,01±0,39	8,30±0,12	8,99±0,50	45,78±2,85	27,01±2,07	38,17±1,65	1,73±0,05	2,45±0,07	2,54±0,07
2	8,23±0,29	10,21±0,27	9,53±0,25	53,31±3,62	32,29±0,65	46,63±2,02	2,92±0,04	3,36±0,27	3,94±0,08
3	6,89±0,19	8,07±0,67	8,45±0,49	46,93±2,71	42,03±2,72	31,37±1,36	1,10±0,32	1,13±0,09	1,06±0,22
4	8,30±0,17	10,02±0,47	9,60±0,36	54,01±0,56	54,53±1,72	44,50±3,11	2,51±0,07	2,43±0,07	2,28±0,00
5	7,89±0,36	9,55±0,30	9,24±0,31	52,32±0,34	30,45±6,15	39,20±4,00	2,70±0,27	2,53±0,09	2,40±0,35
6	7,56±0,14	9,67±0,50	9,10±0,06	53,75±0,74	32,03±4,71	37,87±1,50	2,95±0,18	2,07±0,15	1,53±0,25
7	7,10±0,34	8,07±0,59	7,70±0,26	48,14±1,21	30,23±0,68	22,00±1,91	2,26±0,25	1,29±0,08	1,01±0,24
8	9,87±0,10	10,39±0,60	10,18±0,97	51,63±0,44	43,55±2,62	42,83±1,31	3,09±0,01	1,43±0,10	2,57±0,28
9	7,54±0,07	9,84±0,10	9,20±0,24	50,88±2,18	43,44±2,38	34,47±0,74	3,03±0,38	2,34±0,06	1,56±0,05
10	7,31±0,31	9,95±0,12	9,44±0,13	49,00±2,00	41,29±2,34	34,11±1,39	3,18±0,32	2,59±0,05	1,70 ±0,05
11	7,60±0,74	9,88±0,19	9,30±0,34	49,75±1,86	40,79±0,79	32,80±1,75	3,10±0,23	2,56±0,13	1,57±0,32

Na Figura 5.6 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (Ta) e concentração de sorbitol (Cs) sobre a umidade e solubilidade dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu.

Figura 5.6. Diagrama de Pareto para a umidade e solubilidade dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu

Nota-se na Figura 5.6 que a temperatura de aquecimento não promoveu nenhum efeito na umidade dos filmes, apenas a concentração de sorbitol.

Avaliando esses diagramas nota-se que o efeito da concentração de sorbitol (Cs) nos filmes de amido AS, KS e WS foi positivo, o que indica que o aumento deste parâmetro resultou em aumento na umidade. O sorbitol, devido à sua natureza hidrofílica, ajuda a reter água na matriz de filme, portanto, concentrações mais altas de plastificante proporcionam maior conteúdo de umidade (ANTONIOU et al., 2014).

Nota-se também na Figura 5.6 que houve efeito apenas da concentração de sorbitol (Cs) sobre a solubilidade e ocorreu apenas para os filmes AS e KS. A temperatura de aquecimento não contribui para o comportamento desta propriedade.

Avaliando esses diagramas nota-se que o efeito da concentração de sorbitol foi positivo para a solubilidade dos filmes de amido AS e KS, pois um aumento no teor do plastificante implica em maior valor para esta propriedade destes filmes. Isso ocorre devido o plastificante sorbitol apresentar natureza hidrofílica e interagir com a matriz do filme aumentando o espaço livre entre as cadeias, facilitando a entrada da água e, conseqüentemente, aumentando a solubilidade (MATTA JUNIOR et al., 2011).

Na Figura 5.7 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (Ta) e concentração de sorbitol (Cs) sobre a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu. Avaliando a Figura 5.7, nota-se que para os filmes de amido AS e de amido WS, os efeitos não foram significativos para a permeabilidade ao vapor de água, pois não ultrapassaram a linha vermelha. Isso indica que a variação na concentração de sorbitol e a variação da temperatura de aquecimento durante o processo de elaboração destes filmes, não afetaram significativamente esta propriedade. No entanto, para o filme de amido KS, a concentração de sorbitol apresentou (Cs) mais efeito na permeabilidade ao vapor de água do que a temperatura de aquecimento (Ta).

O efeito da concentração de sorbitol nos filmes de amido KS foi positivo, pois um aumento no teor do plastificante implica em maior PVA para estes filmes. O aumento da concentração de sorbitol promoveu o aumento do espaço livre entre as cadeias, de forma a torná-la menos condensada, formando mais poros ou aumentando o tamanho dos poros, de forma a permitir passagem de vapor de água (MARTELLI et al., 2006).

O efeito da temperatura de aquecimento nos filmes de amido KS foi negativo, pois um aumento neste parâmetro implica em menor PVA para estes filmes. De acordo com Arvanitoyannis; Nakayama; Aiba (1998) a mais alta temperatura de aquecimento permite a formação de uma matriz mais compacta onde ocorre uma ligação intermolecular extensa,

formando um maior alinhamento entre as cadeias presentes, com presença de menos poros ou poros de menor tamanho.

Figura 5.7. Diagrama de Pareto para a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu

Os valores da umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes avaliados foram ajustados ao modelo quadrático polinomial, segundo o delineamento central composto rotacional 2^2 . Os coeficientes de regressão e a análise de variância (ANOVA) obtidos para as variáveis de resposta estão apresentadas nas Tabelas 5.6.

Tabela 5.6. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Coeficientes	Umidade (%)			Solubilidade (%)			PVA (*10 ⁻¹⁰ .g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)		
	Y ₅			Y ₆			Y ₇		
	AS	WS	KS	AS	WS	KS	AS	WS	KS
β_0	7,48*	9,89*	9,31*	49,88*	41,84*	33,79*	3,10*	2,50*	1,61*
Linear									
β_1	-0,06	-0,03	-0,08	0,48	4,94*	-1,35*	-0,09	-0,36*	-0,55*
β_2	0,82*	0,89*	0,65*	2,44*	4,58*	6,38*	0,47*	0,30*	0,60*
Quadrático									
β_{11}	0,00	-0,21	-0,05	1,22	-4,07*	3,54*	-0,31*	0,03	0,32*
β_{22}	0,38*	-0,40*	-0,16	-0,36	-1,24	0,48	-0,39*	-0,44*	0,23*
Interações									
β_{12}	0,05	0,01	0,15	-0,12	1,81	1,17	0,06	0,10	-0,04
R²	0,89	0,97	0,89	0,78	0,70	0,86	0,67	0,69	0,84
F_{calculado}	30,67	48,27	39,53	13,79	4,59	14,50	4,40	4,93	7,85
F_{tabelado}	4,46	5,12	5,12	5,12	4,35	4,35	4,35	4,35	4,53
F_{faltadeajuste}	5,45	11,46	7,27	4,68	22,71	16,76	53,46	14,97	46,69
F_{tabelado*}	19,33	5,32	19,35	19,35	19,30	19,30	19,30	19,30	19,25

F_{calculado} > F_{tabelado}: modelo significativo,

F_{falta de ajuste} < F_{tabelado*}: modelo significativo e preditivo, p < 0,05 (95% de intervalo de confiança).

1: temperatura, 2: concentração de plastificante

* indica significância a 95% de intervalo de confiança

Segundo a análise de variância (ANOVA) foram obtidos os modelos codificados que foram estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), preditivos ($F_{\text{tabelado}} > F_{\text{falta de ajuste}}$) ($p < 0,05$) e com modelos de ajustamento aceitáveis ($R^2 \sim 1$)

Os modelos codificados para o filme de amido AS foram: umidade (Equação 5.7) e solubilidade (Equação 5.8). Para filme de amido WS: permeabilidade ao vapor de água (Equação 5.9) e para filme de amido KS: umidade (Equação 5.10) e solubilidade (Equação 5.11).

Amido de babaçu AS

$$\text{Umidade (U)} = 7,48 + 0,82X_2 + 0,38X_2^2 \quad R^2 = 0,89 \quad (5.7)$$

$$\text{Solubilidade (S)} = 49,88 + 2,44X_2 \quad R^2 = 0,78 \quad (5.8)$$

Amido de babaçu WS

$$\text{Permeabilidade ao vapor de água (PVA)} = 2,50 - 0,36X_1 + 0,30X_2 - 0,44X_2^2 \quad R^2 = 0,69 \quad (5.9)$$

Amido de babaçu KS

$$\text{Umidade (U)} = 9,31 + 0,65X_2 \quad R^2 = 0,89 \quad (5.10)$$

$$\text{Solubilidade (S)} = 33,79 - 1,35X_1 + 6,38X_2 + 3,54X_1^2 \quad R^2 = 0,86 \quad (5.11)$$

A partir destes modelos codificados foi possível construir superfícies de resposta para análise de cada parâmetro.

A Figura 5.8 apresenta a superfície de resposta para a umidade do filme de amido AS e KS.

Figura 5.8. Superfície de resposta da umidade para filme de amido AS e KS

Amido

AS

Amido

KS

Nota-se na Figura 5.8 que para o filme de amido AS pode-se obter menores valores de umidade na concentração de sorbitol entre 26 e 37 g de plastificante/ 100 g de amido, independente da temperatura de aquecimento (78 a 92 °C). Para o filme de amido KS,

menores valores de umidade são encontrados na concentração de sorbitol menor que 30 g de plastificante/ 100 g amido para qualquer temperatura de aquecimento entre 78 a 92 °C.

A Figura 5.9 apresenta as superfícies de resposta para a solubilidade dos filmes de amido AS e de amido KS.

Figura 5.9. Superfícies de respostas da solubilidade para os filmes de amido AS e KS

Amido

AS

Amido

KS

Nota-se na Figura 5.9 que para o filme de amido AS pode-se obter os menores valores de solubilidade na concentração de sorbitol de 26 g de plastificante/ 100 g de amido e acompanhada de qualquer temperatura de aquecimento trabalhada (78 a 92 °C). Para o filme de amido KS, os menores valores de solubilidade podem ser obtidos na faixa de 26 a 30 g/ 100 g de amido, na temperatura de aquecimento de 80 a 90 °C.

A Figura 5.10 apresenta as superfícies de resposta para a permeabilidade ao vapor de água do filme de amido WS.

Figura 5.10. Superfície de resposta da permeabilidade ao vapor de água (PVA) para o filme de amido WS

Nota-se na Figura 5.10 que para o filme de amido WS podem-se obter os menores valores de permeabilidade ao vapor de água na concentração de sorbitol de 26 g/ 100 g de amido acompanhada de temperatura de aquecimento acima de 85 °C.

3.2.2 Ângulo de contato

A Tabela 5.7 apresenta os valores de ângulo de contato dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS) elaborados segundo o Delineamento Composto Central Rotacional 2².

Tabela 5.7. Ângulo de contato dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Exp.	$T_a (X_1)^*$	$Cs (X_2)^*$	Ângulo de contato ($^{\circ}$)		
			AS	WS	KS
1	80(-1)	30(-1)	62,10 $\pm$ 2,94	47,09 $\pm$ 2,62	76,10 $\pm$ 3,26
2	80(-1)	50(+1)	48,20 $\pm$ 2,62	42,23 $\pm$ 0,00	70,02 $\pm$ 5,31
3	90(+1)	30(-1)	60,01 $\pm$ 2,83	45,20 $\pm$ 0,50	84,09 $\pm$ 6,00
4	90(+1)	50(+1)	40,21 $\pm$ 2,05	40,01 $\pm$ 4,90	55,11 $\pm$ 2,05
5	78(-1,414)	40(0)	54,90 $\pm$ 1,70	49,45 $\pm$ 6,00	66,67 $\pm$ 4,71
6	92(+1,414)	40(0)	45,34 $\pm$ 2,05	45,90 $\pm$ 6,34	62,76 $\pm$ 2,50
7	85(0)	26(-1,414)	58,11 $\pm$ 3,68	45,65 $\pm$ 1,25	74,67 $\pm$ 1,25
8	85(0)	54(+1,414)	50,29 $\pm$ 2,87	43,30 $\pm$ 0,94	57,89 $\pm$ 1,63
9	85 (0)	40(0)	54,33 $\pm$ 1,41	46,19 $\pm$ 2,49	66,90 $\pm$ 3,27
10	85(0)	40(0)	55,59 $\pm$ 2,45	47,10 $\pm$ 5,91	68,56 $\pm$ 2,05
11	85(0)	40(0)	56,34 $\pm$ 6,48	46,32 $\pm$ 5,10	64,10 $\pm$ 4,00

Exp.: experimento

* T_a : temperatura de aquecimento ($^{\circ}$ C), Cs : concentração de sorbitol (g/100 g amido)

Nos experimentos realizados, filmes de amido AS e WS elaborados a 90 $^{\circ}$ C com 50 g de sorbitol/100 g de amido apresentaram os menores valores de ângulo de contato (40 $^{\circ}$), enquanto que os filmes de amido KS elaborados a 90 $^{\circ}$ C com 30 g de sorbitol/100 g de amido apresentaram os maiores valores de ângulo de contato (84 $^{\circ}$). Isso indica que o amido KS proporcionou a elaboração de um filme menos hidrofílico que os demais amidos trabalhados. No geral, pode-se observar que todos os ângulos de contato medidos para os filmes de amido de babaçu foram inferiores a 90 $^{\circ}$, característico de superfícies hidrofílicas (SHIRTCLIFFE et al., 2010).

Na Figura 5.11 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (T_a) e concentração de sorbitol (Cs) sobre o ângulo de contato dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu. Nota-se que a temperatura de aquecimento não promoveu efeito no ângulo de contato dos filmes de amido AS e nem WS, e no caso de filmes de amido KS, a temperatura de aquecimento apenas promoveu algum efeito quando interagindo com a concentração de sorbitol. Dessa forma, pode-se dizer que para todos os filmes, a concentração de sorbitol foi a variável que afetou no ângulo de contato dos filmes.

Figura 5.11. Diagrama de Pareto para o ângulo de contato dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS)

A concentração de sorbitol apresentou efeito negativo para o ângulo de contato de todos os filmes. O filme de amido KS apresentou também efeito negativo da interação entre a concentração de sorbitol e a temperatura de aquecimento. O filme de amido WS apresentou também efeito negativo da temperatura de aquecimento.

Em geral, pode-se dizer que o aumento da concentração de sorbitol promoveu decréscimo no ângulo de contato dos filmes, ou seja, tornaram estes filmes mais hidrofílicos. Conforme mencionado na solubilidade, o aumento da concentração de sorbitol promove um aumento da interação da matriz com a água, deixando estes filmes mais hidrofílicos, com menor ângulo de contato (MATTA JUNIOR et al., 2011). No caso do filme de amido WS, a maior Ta reduziu o ângulo de contato, ou seja, tornou o filme mais hidrofílico por promover maior redução das interações poliméricas do amido, aumentando os sítios de ligação da matriz com a água.

Os valores de ângulo de contato dos filmes avaliados foram ajustados ao modelo quadrático polinomial, segundo o delineamento central composto rotacional 2^2 . Os coeficientes de regressão e a análise de variância (ANOVA) obtidos para as variáveis de resposta estão apresentadas nas Tabelas 5.8.

Tabela 5.8. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de resposta do ângulo de contato dos filmes de amidos de babaçu

Coeficientes	$\hat{\text{Ângulo de contato}} (^\circ)$		
	Y_8		
	AS	WS	KS
β_0	55,00*	46,33*	66,00*
Linear			
β_1	-2,84*	-1,21*	-1,70
β_2	-5,66*	-1,60*	-7,50*
Quadrático			
β_{11}	-2,56*	-0,17	0,71
β_{22}	-0,31	-1,67*	1,46
Interações			
β_{12}	-1,50	0,00	-5,75*
R^2	0,84	0,76	0,88
$F_{\text{calculado}}$	10,75	7,25	17,61
F_{tabelado}	4,35	4,35	4,46
$F_{\text{falta de ajuste}}$	15,18	8,95	5,17
F_{tabelado}^*	19,30	19,30	19,33

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$: modelo significativo,

$F_{\text{falta de ajuste}} < F_{\text{tabelado}}^*$: modelo significativo e preditivo, $p < 0,05$ (95% de intervalo de confiança).

1: temperatura, 2: concentração de plastificante

Segundo a análise de variância (ANOVA) foram obtidos os modelos codificados que foram estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), preditivos ($F_{\text{tabelado}} > F_{\text{falta de ajuste}}$) ($p < 0,05$) e com modelos de ajustamento aceitáveis ($R^2 \sim 1$).

Os modelos codificados para o ângulo de contato estão apresentados nas Equações 5.12, 5.13 e 5.14.

Amido de babaçu AS

$$\hat{\text{Ângulo de contato}}(\text{AC}) = 55,00 - 2,84X_1 - 5,66X_2 - 2,56 X_1^2 \quad R^2 = 0,84 \quad (5.12)$$

Amido de babaçu WS

$$\hat{\text{Ângulo de contato}}(\text{AC}) = 46,33 - 1,21X_1 - 1,60X_2 - 1,67X_2^2 \quad R^2 = 0,76 \quad (5.13)$$

Amido de babaçu KS

$$\hat{\text{Ângulo de contato}}(\text{AC}) = 66,00 - 7,50X_2 - 5,75X_1X_2 \quad R^2 = 0,88 \quad (5.14)$$

A partir destes modelos codificados foi possível construir superfícies de resposta para análise de cada parâmetro.

A Figura 5.12 apresenta a superfície de resposta do ângulo de contato para os filmes de amido AS, WS, KS.

Analisando a Figura 5.12, nota-se que para o filme de amido AS, os maiores valores de ângulo de contato são encontrados em baixas concentrações de sorbitol (26 a 30 g/100 g amido) acompanhado de temperatura menor que 90 °C. Filmes de amido WS apresentam os maiores valores de ângulo de contato em concentração de sorbitol 26 a 42 g/100 g amido acompanhado de temperatura de 78 a 82 °C. Filmes de amido KS apresentam os maiores valores de ângulo de contato em concentração de sorbitol de 26 a 30 g/100 g amido acompanhado de temperatura de aquecimento superior a 85 °C.

Figura 5.12. Superfície de resposta do ângulo de contato para os filmes de amido AS, WS,

KS

3.2.3 Atividade antioxidante

A Tabela 5.9, apresenta as atividades antioxidantes dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS) elaborados segundo o Delineamento Composto Central Rotacional 2².

Tabela 5.9. Atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de babaçu

Exp.	T _a (X ₁)*	Cs (X ₂)*	Atividade Antioxidante (%)		
			AS	WS	KS
1	80(-1)	30(-1)	63,40±1,49	64,33±1,00	62,04±0,11
2	80(-1)	50(+1)	63,77±0,20	65,67±0,44	63,06±0,65
3	90(+1)	30(-1)	60,63±0,32	60,03±0,23	56,72±0,45
4	90(+1)	50(+1)	59,67±0,91	61,11±0,76	57,30±0,45
5	78(-1,414)	40(0)	65,56±0,54	66,15±1,47	64,02±0,21
6	92(+1,414)	40(0)	60,36±0,55	60,66±2,00	56,64±0,40
7	85(0)	26(-1,414)	62,58±0,56	62,81±1,25	60,84±0,77
8	85(0)	54(+1,414)	61,25±1,81	62,53±1,59	61,27±0,77
9	85 (0)	40(0)	61,91±0,63	63,65±1,53	61,28±0,47
10	85(0)	40(0)	62,86±1,17	63,79±0,78	62,02±0,22
11	85(0)	40(0)	61,59±1,52	62,59±0,50	61,61±0,30

Exp.: experimento

*T_a: temperatura de aquecimento (°C), Cs: concentração de sorbitol (g/100 g amido)

Para a atividade antioxidante notou-se que os filmes de amido AS apresentaram valores superiores, alcançando o valor máximo de 66,15% (elaborado a 78 °C, com 40 g sorbitol/ 100 g amido), e os filmes de amido KS, os menores valores, alcançando o valor mínimo de 56,64% (elaborado a 92 °C, com 40 g sorbitol/ 100 g amido). Isso pode ser devido à característica das matérias primas, pois o amido AS apresentou maior teor de compostos fenólicos (77 mg EAG/100 g amostra) e maior atividade antioxidante (72,3%) que os demais amidos. E por outro lado, o amido KS apresentou menor teor de compostos fenólicos (8,2 mg EAG/100 g amostra) dentre os amidos. Dessa forma, para os filmes houve o mesmo comportamento devido a cada amido apresentar uma diferente contribuição de fenólicos ou de outras estruturas também antioxidantes.

Outro fato a se considerar é que o processo de aquecimento envolvido na elaboração destes filmes pode ter prejudicado menos os compostos ativos presentes no amido AS, pois o ácido ascórbico utilizado durante a extração do amido pode ter aumentado a estabilidade dos

fenólicos presentes (OETARI et al., 1996) como também de outros compostos ativos. Além do fato de que a residual presença do ácido ascórbico neste amido pode contribuir também com sua ação antioxidante (HASSIMOTTO; GENOVESE; LAJOLO, 2005). No geral, todos os filmes de amidos de babaçu apresentaram propriedade antioxidante, sendo excelentes para a aplicação como embalagens ativas atuando na conservação de alimentos.

Na Figura 5.13 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (T_a) e concentração de sorbitol (C_s) sobre a atividade antioxidante dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu. Avaliando a Figura 5.13, nota-se que a concentração de sorbitol não promoveu nenhum efeito na atividade antioxidante dos filmes, apenas a temperatura de aquecimento.

A temperatura de aquecimento apresentou efeito negativo para atividade antioxidante de todos os filmes. Conforme relatado por Vieira; Sousa & Lima (2011), a atividade antioxidante presente nos materiais de mesocarpo de babaçu foi atribuída a presença de compostos fenólicos. Os compostos fenólicos podem sofrer degradação em altas temperaturas, conforme apontado por Castro et al. (2016) ao estudar a qualidade do preparado para bebida obtido a partir de polpa de juçara submetido a tratamento térmico. Portanto, reduzindo o teor destes compostos com o aumento da temperatura, diminui a presença de atividade antioxidante.

Figura 5.13. Diagrama de Pareto para a atividade antioxidante dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu

Os valores de atividade antioxidante dos filmes avaliados foram ajustados ao modelo quadrático polinomial, segundo o delineamento central composto rotacional 2^2 . Os coeficientes de regressão e a análise de variância (ANOVA) obtidos para as variáveis de resposta estão apresentadas nas Tabelas 5.10.

Tabela 5.10. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para a atividade antioxidante dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Coeficientes	Atividade antioxidante (%)		
	Y_9		
	AS	WS	KS
β_0	62,12*	63,34*	61,64*
Linear			
β_1	-1,78*	-2,08*	-2,69*
β_2	-0,31	0,25	0,27
Quadrático			
β_{11}	0,28	-0,03	-0,88*
β_{22}	-0,25	-0,4	-0,52
Interações			
β_{12}	-0,33	-0,07	-0,11
R^2	0,94	0,97	0,94
$F_{\text{calculado}}$	56,06	86,22	57,00
F_{tabelado}	5,12	5,12	4,46
$F_{\text{falta de ajuste}}$	1,04	0,91	4,87
F_{tabelado}^*	19,35	19,35	19,33

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$: modelo significativo,

$F_{\text{falta de ajuste}} < F_{\text{tabelado}}^*$: modelo significativo e preditivo, $p < 0,05$ (95% de intervalo de confiança).

1: temperatura, 2: concentração de plastificante

Segundo a análise de variância (ANOVA) foram obtidos os modelos codificados que foram estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), preditivos ($F_{\text{tabelado}} > F_{\text{falta de ajuste}}$) ($p < 0,05$) e com modelos de ajustamento aceitáveis ($R^2 \sim 1$). Os modelos codificados para a atividade antioxidante estão apresentados nas Equações 5.16, 5.17 e 5.18.

Amido de babaçu AS

$$\text{Atividade antioxidante (AA)} = 62,12 - 1,78X_1 \quad R^2 = 0,94 \quad (5.16)$$

Amido de babaçu WS

$$\text{Atividade antioxidante (AA)} = 63,34 - 2,08X_1 \quad R^2 = 0,97 \quad (5.17)$$

Amido de babaçu KS

$$\text{Atividade antioxidante (AA)} = 61,64 - 2,69X_1 - 0,88 X_1^2 \quad R^2 = 0,94 \quad (5.18)$$

A Figura 5.14 apresenta a superfície de resposta para a atividade antioxidante dos filmes de amido AS, WS e KS.

Figura 5.14. Superfície de resposta da atividade antioxidante para os filmes de amido AS, WS e KS

Amido

AS

Amido

WS

Amido

KS

Observa-se na Figura 5.14 que para os filmes de amido AS, WS e KS pode-se obter os maiores valores de atividade antioxidante em temperaturas de aquecimento inferior a 80 °C em qualquer faixa de concentração de sorbitol.

3.2.4 Cor e opacidade

A Tabela 5.11, apresenta a diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amidos de babaçu (AS, WS e KS) elaborados segundo o Delineamento Composto Central Rotacional 2².

Em relação a diferença de cor, notou-se que os filmes de amido KS foram mais coloridos (valor máximo de 42,09) (elaborados a 90 °C com 50 g de sorbitol/100 g amido) e opacos (valor máximo de 12,00%) (elaborados a 80 °C com 50 g de sorbitol/ 100 g amido). Os filmes de amido AS foram os menos coloridos (valor mínimo de 19,29) (elaborados a 85 °C com 40 g de sorbitol/ 100 g amido) e os menos opacos (valor mínimo de 2,69%) (elaborados a 80 °C com 30 g de sorbitol/ 100 g amido).

Os filmes de amido KS apresentaram maior presença de cor e opacidade possivelmente devido a oxidação dos compostos fenólicos associados a grupos cromóforos (OLIVEIRA, 2015). E essa característica presente na matéria prima, amido KS, se estendeu aos filmes, sendo mais coloridos que os elaborados com os demais amidos de babaçu.

Por outro lado, filmes de amido AS apresentaram menor presença de cor e opacidade devido o amido AS ter se apresentado menos susceptível a oxidação dos compostos fenólicos pelo efeito do aquecimento durante o processo do que os demais amidos. Isso pode ter ocorrido devido a maior estabilidade destes fenólicos que ocorreu pela presença do ácido ascórbico durante a extração deste amido, como foi mencionado por Oetari et al. (1996).

No geral, os filmes de amido de babaçu apresentaram maior diferença de cor e menor opacidade que filme de amido de banana (0,89 e 29,5%, respectivamente, (PELISSARI et al., 2013a)).

Tabela 5.11 Diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu (AS, WS e KS)

Exp.	$T_a (X_1)^*$	$Cs (X_2)^*$	ΔE^*			Opacidade (%)		
			AS	WS	KS	AS	WS	KS
1	80(-1)	30(-1)	$22,65 \pm 0,88$	$25,98 \pm 0,33$	$40,40 \pm 1,57$	$2,69 \pm 0,2$	$5,38 \pm 1,2$	$7,3 \pm 0,4$
2	80(-1)	50(+1)	$26,75 \pm 0,24$	$29,18 \pm 0,62$	$36,58 \pm 0,03$	$3,47 \pm 0,3$	$4,35 \pm 0,0$	$12,0 \pm 0,5$
3	90(+1)	30(-1)	$28,47 \pm 2,45$	$32,44 \pm 0,00$	$34,26 \pm 0,77$	$5,07 \pm 0,5$	$4,45 \pm 0,0$	$4,2 \pm 0,0$
4	90(+1)	50(+1)	$30,95 \pm 1,09$	$28,40 \pm 1,03$	$42,09 \pm 1,90$	$7,94 \pm 0,3$	$5,53 \pm 0,3$	$5,2 \pm 0,1$
5	78(-1,414)	40(0)	$26,20 \pm 0,34$	$34,03 \pm 0,20$	$37,82 \pm 1,81$	$8,76 \pm 0,0$	$6,55 \pm 0,0$	$4,8 \pm 0,5$
6	92(+1,414)	40(0)	$28,60 \pm 0,15$	$32,96 \pm 1,34$	$33,18 \pm 0,19$	$8,88 \pm 0,6$	$5,75 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,2$
7	85(0)	26(-1,414)	$24,40 \pm 2,68$	$32,60 \pm 1,19$	$33,03 \pm 1,64$	$5,27 \pm 0,2$	$7,01 \pm 0,7$	$4,5 \pm 0,1$
8	85(0)	54(+1,414)	$31,23 \pm 2,65$	$33,73 \pm 1,24$	$34,41 \pm 0,58$	$5,40 \pm 0,5$	$7,07 \pm 0,2$	$6,8 \pm 0,3$
9	85 (0)	40(0)	$19,81 \pm 0,02$	$41,47 \pm 2,75$	$30,93 \pm 1,15$	$4,82 \pm 0,1$	$4,26 \pm 0,2$	$4,3 \pm 0,1$
10	85(0)	40(0)	$20,64 \pm 0,04$	$39,36 \pm 2,98$	$29,28 \pm 0,09$	$3,88 \pm 0,2$	$4,86 \pm 0,2$	$4,4 \pm 0,1$
11	85(0)	40(0)	$19,29 \pm 0,35$	$40,88 \pm 1,90$	$31,89 \pm 1,20$	$4,40 \pm 0,5$	$4,31 \pm 0,0$	$4,9 \pm 0,1$

Exp.: experimento

*Ta: temperatura de aquecimento (°C), Cs: concentração de sorbitol (g/100 g amido)

Na Figura 5.15 estão apresentados os Diagramas de Pareto para avaliar o efeito da temperatura de aquecimento (Ta) e concentração de sorbitol (Cs) sobre a diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu.

Figura 5.15. Diagrama de Pareto para a diferença de cor (ΔE^*) e opacidade dos filmes de amido AS, WS e KS de babaçu

Nota-se que a concentração de sorbitol (Cs) promoveu maior efeito positivo na diferença de cor dos filmes de amido AS e a temperatura de aquecimento (Ta) para filmes de amido KS. Enquanto que para filmes de amido WS, houve efeito negativo tanto da Ta quanto da Cs na diferença de cor.

Nota-se na Figura 5.15 que para o filme de amido AS houve efeito positivo da concentração de sorbitol para a diferença de cor. No entanto, para o filme de amido WS houve efeito negativo da concentração de sorbitol para este parâmetro. Esse efeito pode ocorrer devido aos diferentes efeitos de diluição promovidos pelo plastificante e também devido aos diferentes efeitos da contribuição das cores deste plastificante somado as cores dos amidos em relação a cor final do filme. SOBRAL et al. (2004) associaram a diferença de opacidade dos filmes de músculo de tilápia do Nilo a diferença na concentração de glicerol, associando ao efeito de diluição. PELISSARI et al. (2009) descreveram que o glicerol pode contribuir com sua coloração nas propriedades finais de cor dos filmes de mandioca com quitosana.

Em relação à temperatura de aquecimento, o aumento desta variável promoveu aumento na diferença de cor dos filmes AS e KS. No entanto, o filme de amido WS teve sua diferença de cor reduzida com o aumento da temperatura de aquecimento. Os compostos fenólicos podem sofrer degradação em altas temperaturas, conforme apontado por Castro et al. (2016) alterando, portanto, a cor destes compostos fenólicos associados a grupos cromóforos (OLIVEIRA, 2015).

Nota-se também na Figura 5.15 que para os filmes de amidos de babaçu, todos os termos lineares e quadráticos não foram significativos para a opacidade, pois os efeitos apresentados nas barras não ultrapassaram a linha vermelha. Isso indica que a variação na concentração de sorbitol e a variação da temperatura de aquecimento durante o processo de elaboração dos filmes, não afetaram significativamente esta propriedade ($p > 0,05$).

Através das observações acima, pode-se dizer que os diferentes amidos e as combinações nas variações de temperatura de aquecimento e concentração de plastificante conferiram propriedades diferenciadas para cada filme de amido de babaçu.

Os valores de diferença de cor e opacidade dos filmes avaliados foram ajustados ao modelo quadrático polinomial, segundo o delineamento central composto rotacional 2^2 . Os coeficientes de regressão e a análise de variância (ANOVA) obtidos para as variáveis de resposta estão apresentadas nas Tabelas 5.12.

Segundo a análise de variância (ANOVA) foram obtidos os modelos codificados que foram estatisticamente significativos ($F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$), preditivos ($F_{\text{tabelado}} > F_{\text{falta de ajuste}}$) ($p < 0,05$) e com modelos de ajustamento aceitáveis ($R^2 \sim 1$).

Os modelos codificados para a diferença de cor dos filmes elaborados com os amidos AS, WS e KS estão apresentados nas Equações 5.18, 5.19 e 5.20.

Tabela 5.12. Coeficiente de regressão e análise de variância (ANOVA) para as variáveis de diferença de cor e opacidade dos filmes elaborados com os amidos de babaçu

Coeficientes	ΔE^*			Opacidade (%)		
	Y_{I0}			Y_{II}		
	AS	WS	KS	AS	WS	KS
β_0	19,91*	40,57*	30,70*	4,37*	4,48*	4,56*
Linear						
β_1	1,68*	0,52	-0,90	0,88*	-0,11	-1,52*
β_2	2,03*	0,09	0,75	0,48	0,02	1,12*
Quadrático						
β_{11}	3,64*	-4,62*	3,33*	1,66*	0,42	0,37
β_{22}	3,85*	-4,78*	2,44*	-0,09	0,86*	1,10*
Interações						
β_{12}	-0,41	-1,81	2,91*	0,52	0,53	-0,89*
R^2	0,96	0,82	0,77	0,60	0,48	0,68
$F_{\text{calculado}}$	31,13	12,39	5,45	4,51	3,72	2,94
F_{tabelado}	4,53	4,46	4,35	4,46	5,12	4,53
$F_{\text{falta de ajuste}}$	4,13	8,44	5,00	15,41	10,31	43,51
F_{tabelado^*}	19,25	19,33	19,30	19,33	19,35	19,25

$F_{\text{calculado}} > F_{\text{tabelado}}$: modelo significativo,

$F_{\text{falta de ajuste}} < F_{\text{tabelado}^*}$: modelo significativo e preditivo, $p < 0,05$ (95% de intervalo de confiança).

1: temperatura, 2: concentração de plastificante

* indica significância a 95% de intervalo de confiança

Amido de babaçu AS

$$\text{Diferença de cor } (\Delta E^*) = 19,91 + 1,68X_1 + 2,03X_2 + 3,64X_1^2 + 3,85X_2^2 \quad R^2 = 0,96 \quad (5.18)$$

Amido de babaçu WS

$$\text{Diferença de cor } (\Delta E^*) = 40,57 - 4,62X_1^2 - 4,78X_2^2 \quad R^2 = 0,82 \quad (5.19)$$

Amido de babaçu KS

$$\text{Diferença de cor } (\Delta E^*) = 30,70 + 3,33X_1^2 + 2,44X_2^2 + 2,91X_1X_2 \quad R^2 = 0,77 \quad (5.20)$$

A partir destes modelos apresentados foram obtidas as superfícies de resposta para cada uma das variáveis significativas.

A Figura 5.16 apresenta as superfícies de resposta para a diferença de cor (ΔE^*) dos filmes de amido AS, WS e KS.

Nota-se na Figura 5.16 que para o filme de amido AS pode-se obter menor diferença de cor na região central da superfície, com concentração de sorbitol de 38 a 42 g/ 100 g de amido acompanhada de temperatura de aquecimento de 83 a 87 °C. Para o amido WS, observa-se comportamento inverso, pois a menor diferença de cor pode ser obtida nos pontos extremos em que a concentração de sorbitol e temperatura de aquecimento são, respectivamente: 54 g sorbitol/ 100 g amido e 78 °C, 26 g sorbitol/ 100 g amido e 78 °C, 54 g sorbitol/ 100 g amido e 92 °C, 26 g sorbitol/ 100 g amido e 92 °C. Para o filme de amido KS pode-se obter menor diferença de cor também em uma região mais central da superfície, com concentração de sorbitol de 38 a 46 g/ 100 g de amido acompanhada de temperatura de aquecimento de 84 a 87 °C.

Figura 5.16. Superfície de resposta da diferença de cor (ΔE^*) para os filmes de amido AS, WS e KS

Amido

AS

Amido

WS

Amido

KS

Diante das superfícies de resposta obtidas, podem-se sugerir faixas de concentração de sorbitol (Cs) e de temperatura de aquecimento (Ta) para a obtenção de filmes com alta rigidez, resistência, baixa solubilidade em água, menor hidrofobicidade, menor diferença de cor e maior atividade antioxidante. Dessa forma, as melhores faixas ou pontos de concentração de sorbitol e de temperatura de aquecimento sugeridas são:

Filmes de amido AS: 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 78 a 80 °C (filmes mais rígidos e resistentes, com baixa solubilidade em água, menor diferença em cor e maior atividade antioxidante).

Filmes de amido WS: 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 78 a 80°C (filmes com menor diferença de cor, maior atividade antioxidante e mais hidrofobicidade) / 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 90 a 92 °C (filmes com menor diferença de cor e menor permeabilidade ao vapor de água).

Filmes de amido KS: 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 78 a 80 °C (filmes mais rígidos, resistentes, menor solubilidade em água e maior atividade antioxidante).

Pode-se observar que é difícil obter um filme com todas as características desejadas, sendo, portanto necessário julgar quais as mais importantes em relação às demais e focar nos valores de concentração de sorbitol (Cs) e de temperatura de aquecimento (Ta) que podem fornecer filmes com essas características. Além do fato de que a escolha da melhor propriedade de um filme está intimamente ligada à função que ele vai ser utilizado.

4. Conclusão

Os filmes elaborados com os diferentes amidos de babaçu (AS, WS e KS) apresentaram propriedades mecânicas, funcionais e ativa diferenciadas em função das variáveis: temperatura de aquecimento e de concentração de plastificante, assim como em função ao tipo de amido.

A partir dos experimentos realizados seguindo o delineamento central composto rotacional, notou-se que o aumento da concentração de sorbitol reduziu a tensão e o módulo de Young dos filmes e aumentou a elongação dos filmes. O aumento da temperatura de aquecimento teve efeito negativo na tensão e no módulo de Young dos filmes de amido WS e efeito positivo para os filmes de amido AS e KS. O aumento da temperatura de aquecimento teve efeito negativo na elongação destes filmes. Em relação a solubilidade e molhabilidade, os filmes apresentaram efeito positivo com o aumento da concentração de glicerol. Para o filme

de amido KS, notou-se que o aumento da concentração de sorbitol acarretou em aumento em sua permeabilidade ao vapor de água. A diferença de cor foi maior conforme se aumentou a concentração de glicerol dos filmes de amido AS e WS, e a elevação de temperatura de aquecimento, aumentou a diferença de cor nos filmes de amido KS. O aumento da temperatura de aquecimento reduziu a atividade antioxidante presente nestes filmes.

A partir dos dados foi possível obter os modelos codificados que foram estatisticamente significativos e que podem prever os valores das propriedades dos filmes. Para os filmes de amido AS foi possível obter os seguintes modelos codificados: tensão, alongação, módulo de Young, umidade, solubilidade, ângulo de contato, atividade antioxidante e diferença de cor. Para os filmes de amido WS: alongação, ângulo de contato, atividade antioxidante e diferença de cor. Para os filmes de amido KS: tensão, módulo de Young, solubilidade, ângulo de contato, atividade antioxidante e diferença de cor.

Analisando as superfícies de resposta, foram sugeridas faixas de concentração de sorbitol (Cs) e de temperatura de aquecimento (Ta) para a obtenção de filmes com maior rigidez e resistência, baixa solubilidade em água, menor diferença de cor e maior atividade antioxidante. Para os filmes de amido AS, KS e WS, a faixa sugerida foi de 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 78 a 80 °C. Para os filmes de amido WS pode-se também sugerir 26 a 30 g de sorbitol/100 g de amido acompanhado de temperatura de aquecimento de 90 a 92 °C.

No entanto, é preciso salientar que é difícil obter um filme com todas as características desejadas, sendo, portanto necessário julgar quais as mais importantes em relação às demais e focar nos valores de concentração de sorbitol (Cs) e de temperatura de aquecimento (Ta) que possam fornecer filmes com essas características.

5. Referências

- ANDRADE-MAHECHA, M. M. **Development and characterization of films based on Canna indica L. flour** Master Thesis, , 2009.
- ANDRADE-MAHECHA, M. M.; TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; MENEGALLI, F. C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 2, p. 449–458, abr. 2012.
- ANTONIOU, J. et al. Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 359–365, 2014.
- ARAUJO-FARRO, P. C. et al. Development of films based on quinoa (Chenopodium quinoa, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 839–848, jul. 2010.
- ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; AIBA, S. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. **Carbohydrate**

- Polymers**, v. 36, n. 2, p. 105–119, 1998.
- ASTM STANDARD D644-99. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. In: **Annual book of ASTM Standards**. American Society of Testing and Materials: Philadelphia: 1999.
- ASTM STANDARD D882-09. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: **Annual book of ASTM Standards**. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2002.
- ASTM STANDARD E 96 -95. Standard test method for water vapor transmission of materials. In: **Annual book of ASTM Standards**. American Society of Testing and Materials: Philadelphia: 1995.
- BELIBI, P. C. et al. A comparative study of some properties of cassava and tree cassava starch films. **Physics Procedia**, v. 55, p. 220–226, 2014.
- CASTRO, R. W. et al. Qualidade do preparado para bebida obtido a partir de polpa de juçara submetida ao tratamento térmico. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 19, 2016.
- DAUDT, R. M. et al. Comparative study on properties of edible films based on pin a (*Araucaria angustifolia*) starch and flour. **Food hydrocolloids**, v. 60, p. 279–287, 2016.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 1, p. 190–195, 1992.
- HASSIMOTTO, N. M. A.; GENOVESE, M. I.; LAJOLO, F. M. Antioxidant activity of dietary fruits, vegetables, and commercial frozen fruit pulps. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 53, n. 8, p. 2928–2935, 2005.
- HUNTERLAB. User's Manual. **Manual Version 1.5.**, 1997.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Seminário: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137–156, 2010.
- MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT - Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269–277, maio 2014.
- MARCILLA, A.; BELTRÁN, M. Mechanism of plasticizers action. **Handbook of Plasticizers, Elsevier.**, p. 119–133, 2012.
- MARTELLI, S. M. et al. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. **LWT-Food Science and Technology**, v. 39, n. 3, p. 292–301, 2006.
- MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, n. 1, p. 220–227, 2012.
- MATTA JUNIOR, M. D. DA et al. Propriedades de barreira e solubilidade de filmes de amido de ervilha associado com goma xantana e glicerol. **Polímeros**, v. 21, n. 1, p. 67–72, 2011.
- MENDENHALL, W. M.; SINCICH, T. L.; BOUDREAU, N. S. **Statistics for Engineering and the Sciences**. [s.l.] CRC Press, 2016.
- MUSCAT, D. et al. Comparative study of film forming behaviour of low and high amylose starches using glycerol and xylitol as plasticizers. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 2, p. 189–201, mar. 2012.
- OETARI, S. et al. Effects of curcumin on cytochrome P450 and glutathione S-transferase activities in rat liver. **Biochemical pharmacology**, v. 51, n. 1, p. 39–45, 12 jan. 1996.
- OLIVEIRA, P. H. R. DE. Phenol (CAS 108-95-2). **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 4, p. 1579–1593, 2015.
- PELISSARI, F. M. et al. Antimicrobial, mechanical, and barrier properties of cassava starch–

- chitosan films incorporated with oregano essential oil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 16, p. 7499–7504, 2009.
- PELISSARI, F. M. et al. Comparative study on the properties of flour and starch films of plantain bananas (*Musa paradisiaca*). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 681–690, mar. 2013.
- SHIRTCLIFFE, N. J. et al. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in colloid and interface science**, v. 161, n. 1, p. 124–138, 2010.
- SOBRAL, P. J. et al. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. **Pesq. agropec. bras., Brasília**, v. 39, n. 3, p. 255–262, 2004.
- TAKO, M. et al. The principles of starch gelatinization and retrogradation. **Food and Nutrition Sciences**, v. 2014, 2014.
- TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. **LWT-Food Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 1731–1738, 2011.
- TUKOMANE, T. et al. Preparation and Characterization of Annealed-Enzymatically Hydrolyzed Tapioca Starch and the Utilization in Tableting. **Starch-Stärke**, v. 59, n. 1, p. 33–45, 2007.
- VIEIRA, L. M.; SOUSA, M. S. B.; LIMA, A. DE. Compostos fenólicos e atividade antioxidante do extrato etanólico do mesocarpo do coco babaçu (*Orbignya speciosa*). **Nutrire**, v. 36, n. Suplemento, p. 167, 2011.
- VIEIRA, M. G. A. et al. Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review. **European Polymer Journal**, v. 47, n. 3, p. 254–263, mar. 2011.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os resíduos de cúrcuma e de babaçu apresentaram composição rica em amido e com presença de compostos antioxidantes. A partir da moagem em meio ácido, em meio alcalino e em água destes resíduos foi possível obter um material mais rico em amido que o material inicial. Cada método utilizado para isolamento de amido resultou em um material final com propriedades diferenciadas tanto em composição quando nas propriedades térmicas, físicas e macroestruturais. O resíduo de cúrcuma foi um material mais complexo de se trabalhar devido ao processamento industrial com presença de aquecimento. Os amidos isolados de cúrcuma apresentaram menor grau de pureza e estruturas mais compactadas que os obtidos para o babaçu. Assim, filmes de amido de cúrcuma exigiram maior tempo de aquecimento (4 h) durante a elaboração dos filmes que os de babaçu (1 h).

Os filmes de amido de cúrcuma apresentaram maior coloração, menor luminosidade, maior opacidade, menor resistência mecânica e rigidez, maior flexibilidade, similar solubilidade, menor permeabilidade ao vapor de água, maior molhabilidade e maior presença de compostos fenólicos que os filmes de amido de babaçu plastificados também com glicerol.

Para a cúrcuma, o estudo com blendas de amido de cúrcuma com fécula de mandioca permitiu reduzir o tempo de preparo dos filmes. A adição de fécula de mandioca para a elaboração das blendas de cúrcuma: mandioca diminuiu a resistência mecânica e rigidez e a atividade antioxidante, mas aumentou a elongação, solubilidade e PVA quando comparado com os filmes de amido de cúrcuma. O resíduo de cúrcuma que passou por tratamentos mecânicos e químicos permitiu melhor incorporação do material lignocelulósico à matriz do filme e liberação do amido, além de ter promovido uma oxidação do amido causando a formação de novos grupamentos (carboxílicos e carbonílicos), o qual permitiu obter filmes com melhores propriedades que os elaborados com amido de cúrcuma. No entanto, este método apresenta a desvantagem de reduzir a propriedade ativa destes filmes, além de exigir mais reagentes e tempo de preparo.

Para o babaçu, conclui-se que as propriedades dos filmes finais dependem do tipo dos componentes presentes (tipo de amido e de plastificantes), como também das variáveis de processo (temperatura de aquecimento e concentração de plastificante).

Portanto, este trabalho possibilitou obter materiais diferenciados, podendo ter diferentes aplicações. Além do fato de que estes materiais apresentaram propriedades antioxidantes sendo interessante para armazenar alimentos sensíveis a oxidação.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho com os resíduos de cúrcuma e de babaçu pode-se sugerir para trabalhos futuros:

- Caracterização reológica das suspensões filmôgenicas dos amidos de cúrcuma e babaçu para aprofundar o conhecimento das propriedades dessas suspensões e o tipo de interações moleculares formadas entre os componentes da mistura;
- Estudo da biodegradabilidade destes filmes;
- Avaliar se há presença de atividade antimicrobiana nestes filmes;
- Estudo da aplicação de coberturas a partir dos amidos de cúrcuma e de babaçu para a conservação de alimentos;