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

**“Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração
do pigmento de Cúrcuma”**

Bianca Chierigato Maniglia

Dissertação 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 Mestre em
Ciências. Área: **Química**

VERSÃO CORRIGIDA

RIBEIRÃO PRETO – SP

2012

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

**“Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração
do pigmento de Cúrcuma”**

Bianca Chieriegato Maniglia

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

Área de concentração: Química

Orientadora: Prof. Dra. Delia Rita Tapia-Blácido

VERSÃO CORRIGIDA

RIBEIRÃO PRETO – SP

2012

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 Chieregato

Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de Cúrcuma - Ribeirão Preto, SP, 2012.

144 p.: 30cm

Versão corrigida

Dissertação de Mestrado, 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.Cúrcuma. 2. Curcumina. 3. Amido. 4. Filmes biodegradáveis.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Maniglia, Bianca Chieregato

Título: Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de Cúrcuma

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre 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: _____

DEDICATÓRIA

*Àqueles que alimentam a
minha força de lutar
pelos meus sonhos, pai e mãe.*

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi desenvolvido graças à dedicação de todos os que me envolvem no dia a dia, oferecendo constante apoio e incentivo na realização dos meus sonhos.

Primeiramente quero agradecer a Deus por estar guiando o meu caminho sempre na melhor estrada. Agradeço aos meus pais Wellington Maniglia e Silvia Chieregato que sempre estão tirando as pedras do meu caminho ou me ajudando nos tropeções, obrigada por todo carinho e amor. Ao meu irmão Bruno C. Maniglia, pela amizade e ajuda, eu me orgulho muito de você e me espelho muito em você. Esse trio é a minha vida, amo muito vocês! Agradeço também aos meus tios Pádua Maniglia e Fátima Maniglia que desde os primeiros momentos de minha existência, sempre estão presentes na minha vida ajudando da melhor forma como segundos pais.

Gostaria de agradecer ao meu namorado Renato Garcia Pedigoni, por todo carinho, amor, paciência e companheirismo em todos os momentos. Graças a sua presença foi mais fácil passar pelos dias de desânimo, tristeza e cansaço! Obrigada por tudo amor! Amo você!

À minha orientadora Professora Delia, pelos importantes ensinamentos tanto científicos quanto pessoais, pelas oportunidades oferecidas, pela amizade e apoio.

Agradeço também aos técnicos, Lourivaldo do DFRX, Rodrigo do MEV, Aline do FTIR, Olímpia e Janaína pelos trabalhos realizados que tanto auxiliaram na conclusão deste projeto.

Quero agradecer também aos meus amigos Priscila de Jesus, Franciele Lamaison e Natacha Cacita pelos almoços divertidos, ao Rafael Pietro pelo ombro amigo, ao Wellington Leite pelas risadas, Natássia Leite, Aline Brito, Raquel Suda, Patrícia Lorencini, André Riul, João Paulo San Gregório e Julianas Higino e Raveli pelo apoio. Mas quero agradecer, principalmente, a minha amiga Roberta Lopes que me ajudou muito tanto na vida pessoal quanto nesse projeto de Mestrado.

*“O sucesso nasce do querer, da
determinação e persistência em se chegar
a um objetivo. Mesmo não atingindo o
alvo; quem busca e vence os obstáculos,
no mínimo fará coisas admiráveis.”*

José Alencar

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABELAS.....	xvi
NOMENCLATURA.....	xviii
RESUMO.....	Xx
ABSTRACT.....	xxi
APRESENTAÇÃO.....	xxii
INTRODUÇÃO.....	1
Capítulo 1: Revisão Bibliográfica.....	7
1.1 A cúrcuma.....	8
1.1.1 Amido de cúrcuma.....	11
1.2 Curcuminóides.....	14
1.3 Filmes biodegradáveis.....	16
1.3.1 Filmes biodegradáveis de misturas.....	17
1.4 Referências bibliográficas.....	20
Capítulo 2: Propriedades físico-químicas, térmicas e funcionais do farelo de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.).....	28
Resumo.....	29
2.1 Materiais e métodos.....	29
2.1.1. Matéria-prima.....	29
2.1.2. Extração do corante de cúrcuma.....	29
2.1.3. Obtenção das frações de farelo de cúrcuma	30
2.1.4. Caracterização da matéria-prima.....	31
2.1.4.1. Composição centesimal.....	31
2.1.4.2. Determinação de hemicelulose, celulose e lignina.....	31
2.1.4.3. Análise antioxidante do pigmento e da presença de curcuminóides.....	33
2.1.4.4. Microestrutura da matéria-prima (MEV).....	34
2.1.4.5. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	34
2.1.4.6. Difração de raios X.....	34
2.1.4.7. Análise estatística dos resultados.....	35
2.2 Resultados e discussões.....	35

2.2.1.	Composição centesimal.....	36
2.2.2.	Teores de hemicelulose, celulose e lignina das frações de farelo de cúrcuma.....	38
2.2.3.	Análise antioxidante do pigmento e da presença de curcuminóides.....	41
2.2.4.	Microestrutura da matéria-prima (MEV).....	44
2.2.5.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	47
2.2.6.	Difração de raios-X.....	49
2.3	Conclusão.....	53
2.4	Referências bibliográficas.....	53
Capítulo 3: Elaboração e caracterização de filmes de diferentes frações de farelo de cúrcuma.....		56
	Resumo.....	57
3.1	Materiais e Métodos.....	57
3.1.1.	Matérias-primas.....	57
3.1.2.	Método de elaboração dos filmes de cúrcuma.....	57
3.1.3.	Caracterização dos filmes de farelo de cúrcuma.....	58
3.1.3.1.	Caracterização mecânica, umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água.....	58
3.1.3.2.	Análise estatística dos resultados.....	61
3.1.3.3.	Análise da atividade antioxidante dos filmes.....	61
3.1.3.4.	Microestrutura dos filmes	63
3.1.3.5.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR).....	64
3.1.3.6.	Difração de raios-X dos filmes.....	64
3.1.3.7.	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura dos filmes (DSC).....	64
3.2	Resultados e discussões.....	65
3.2.1	Caracterização dos filmes.....	66
3.2.2	Análise da atividade antioxidante dos filmes.....	70
3.2.3	Microestrutura dos filmes.....	76
3.2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	76

3.2.3.2	Microscopia óptica.....	77
3.2.4	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)...	81
3.2.5	Difração de raios-X dos filmes.....	82
3.2.6	Análise térmica por calorimetria diferencial de varredura dos filmes (DSC).....	84
3.3	Conclusão.....	87
3.4	Referências bibliográficas.....	88
Capítulo 4: Otimização do processo de elaboração de filmes de farelo de cúrcuma.....		93
	Resumo.....	94
4.1	Materiais e métodos.....	95
4.1.1	Matérias-primas.....	95
4.1.2	Metodologia de elaboração dos filmes de cúrcuma.....	95
4.1.3	Planejamento experimental.....	96
4.1.4	Caracterização dos filmes.....	97
4.1.5	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)..	98
4.1.6	Microestrutura dos filmes.....	98
4.1.7	Difração de raios-X dos filmes.....	98
4.1.8	Análise antioxidante dos filmes de farelo de cúrcuma.....	99
4.1.9	Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	101
4.1.10	Determinação das condições ótimas para a elaboração dos filmes de farelo de cúrcuma (Análise Multi-Resposta).....	101
4.2	Resultados e discussões.....	103
4.2.1	Caracterização dos filmes plastificados com glicerol e sorbitol....	103
4.2.2	Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor d'água e umidade dos filmes.....	104
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	106
4.2.4	Difração de raios-X.....	107
4.2.5	Resultados do planejamento experimental 2 ²	109
4.2.5.1	Propriedades mecânicas, ópticas, permeabilidade ao vapor de água, umidade e solubilidade dos filmes.....	109
4.2.5.2	Análise dos efeitos das condições de processo sobre as	111

	propriedades dos filmes de farelo de cúrcuma.....	
4.2.6	Análise da atividade antioxidante por HPLC e por DPPH.....	121
4.2.7	Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR).....	124
4.2.8	Microestrutura dos filmes ótimos.....	126
	4.2.8.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	126
	4.2.8.2 Microscopia óptica.....	128
4.2.9	Difração de raios-X dos filmes.....	131
4.2.10	Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	132
4.3	Conclusão.....	134
4.4	Referências bibliográficas.....	137
5.0	Considerações gerais.....	142
6.0	Sugestões para trabalhos futuros.....	143

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Rizomas de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.).....	8
Figura 1.2	Estrutura molecular da curcumina.....	10
Figura 1.3	Microscopia dos grânulos de amido de <i>Cúrcuma longa</i> L.	13
Figura 1.4	Estrutura química dos pigmentos curcuminóides da <i>Cúrcuma longa</i> L.	14
Figura 2.1	Materiais obtidos do rizoma de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.) (a) cúrcuma in natura, (b) torta da extração de pigmento com isopropanol:etanol (1:1), (c) torta da extração de pigmento com metanol:acetona (1:1) , (d) fração obtida em meio alcalino (NaOH 0,25%).....	35
Figura 2.2	Análise da atividade antioxidante.....	41
Figura 2.3	Cromatograma por HPLC do extrato de cúrcuma em solução etanol/propanol.....	42
Figura 2.4	Banda de absorção da (a) bisdesmetoxicurcumina, (b) desmetoxicurcumina, (c) curcumina obtidas por HPLC.....	43
Figura 2.5	MEV da (a) cúrcuma in natura e da (b) fibra da cúrcuma a 1500x	44
Figura 2.6	MEV da torta obtida na extração de pigmento com (a)etanol:isopropanol, e (b) metanol:acetona a 1500x.....	44
Figura 2.7	MEV das frações de farelo (1) F1, (2) F2, (3) F3 e (4) F4 e (5) F5 a 3000x. (a) etanol:isopropanol, (b) metanol:acetona.....	45
Figura 2.8	Espectros de FTIR das amostras de torta de cúrcuma que passou por extração com etanol:isopropanol (A) e torta que passou por extração com metanol:acetona(B) e cúrcuma in natura (C).....	47
Figura 2.9	Espectros de FTIR das frações de farelo (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.....	47
Figura 2.10	Espectros de FTIR dos sólidos centrifugados (F5) extraídos das tortas que passou por extração de pigmento com etanol:isopropanol (A) e com metanol:acetona (B).....	48
Figura 2.11	Difratograma de raios-X para comparação entre os materiais obtidos após a extração do pigmento.....	49
Figura 2.12	Difratogramas de raios-X das frações de farelo (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.....	50
Figura 2.13	Difratograma de raios-X da amostra F5 proveniente da torta que	50

	passou por extração de pigmento com etanol: isopropanol (FE) e com metanol:acetona(FM).....	
Figura 3.1	Esquema do meio utilizado para determinar a permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	59
Figura 3.2	Esquema do corpo de prova para teste de tração.....	61
Figura 3.3	Reação do radical DPPH, à esquerda, de cor violeta, à direita produto da reação, de cor branca.....	62
Figura 3.4	Filme de farelo obtido com a metodologia de Tapia-Blacido <i>et al.</i> (2005).....	65
Figura 3.5	Foto de moldes de filme à base de farelo de cúrcuma.....	66
Figura 3.6	Cromatogramas resultantes das análises por HPLC dos filmes preparados com frações de farelo (a) FE2 (200 mesh), (b) FE3 (270 mesh) e FE5 (fração centrifugada). Extração do corante com etanol: isopropanol.....	72
Figura 3.7	Cromatogramas resultantes das análises por HPLC dos filmes preparados com frações de farelo (a)FM2 (200 mesh), (b)FM3 (270 mesh) e (c) FM5 (fração precipitada). Extração do corante com metanol:acetona.....	73
Figura 3.8	Microestrutura da seção transversal dos filmes das frações de torta de cúrcuma (a) etanol:isopropanol, (b) metanol:acetona. (1) 200 mesh, (2) 270 mesh, (3) F5.....	76
Figura 3.9	Microestrutura da superfície dos filmes das frações de torta de cúrcuma (a) etanol:isopropanol, (b) metanol:acetona. (1) 200 mesh, (2) 270 mesh, (3) F5.....	76
Figura 3.10	Microscopia óptica dos filmes com corante Vermelho do Congo e Safranina (aumento de 5x).....	81
Figura 3.11	Infravermelho dos filmes feitos a partir das frações de farelo provenientes das tortas da extração do corante de cúrcuma. (a) extração com etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona. Sendo (2) fração que passou na peneira de 200 mesh, (3) fração que passou na peneira de 270 mesh e (5) fração centrifugada.....	82
Figura 3.12	Difração de raios-X dos filmes feitos a partir das frações de farelo.....	85

Figura 3.13	Termogramas dos filmes de farelo de cúrcuma (1) F2, (2) F3, (3) F5, sendo (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.....	85
Figura 4.1	Reação do radical DPPH, à esquerda, de cor violeta, à direita produto da reação, de cor branca.....	98
Figura 4.2	Microestrutura por MEV dos filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com glicerol (a) seção transversal, (b) superfície. (1) 19%, (2) 22%, (3) 30%.....	107
Figura 4.3	Microestrutura por MEV dos filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com sorbitol (c) seção transversal, (d) superfície. (1) 19%, (2) 22%, (3) 30%.....	107
Figura 4.4	Difratogramas de raios-X dos filmes plastificados com diferentes concentrações de glicerol (a) e de sorbitol (b).....	108
Figura 4.5	Superfície de resposta da tensão na ruptura (a), elongação (b) e Módulo de Young (c) dos filmes plastificados com glicerol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução filmogênica.....	116
Figura 4.6	Superfície de resposta da solubilidade (a) opacidade (b) e permeabilidade a d'água (c) plastificados com glicerol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução filmogênica.....	117
Figura 4.7	Superfície de resposta da tensão na ruptura (a), elongação (b) e Módulo de Young (c) dos filmes plastificados com sorbitol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução filmogênica.....	118
Figura 4.8	Superfície de resposta da Solubilidade (a), PVA (b), Umidade (c) e Opacidade (d) dos filmes plastificados com sorbitol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução.....	119
Figura 4.9	Cromatogramas das amostras dos filmes preparados com (a) Glicerol e (b) Sorbitol.	122
Figura 4.10	Sobreposição dos cromatogramas das amostras de (a) glicerol e (b) extrato oleoso.....	123
Figura 4.11	Sobreposição dos cromatogramas das amostras de filme preparadas com (a) sorbitol e (b) glicerol.....	123

Figura 4.12	Espectroscopia dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol.....	124
Figura 4.13	Microscopias com vista transversal (a) e superficial (b) dos filmes ótimos plastificados com glicerol.....	126
Figura 4.14	Microscopias com vista transversal (a) e superficial (b) dos filmes ótimos plastificados com sorbitol.....	126
Figura 4.15	Microscopia óptica das soluções filmôgenicas com aumento de 5x.....	129
Figura 4.16	Microscopia óptica dos filmes com aumento de 5x.....	130
Figura 4.17	Termograma do filme de farelo de cúrcuma nas condições ótimas plastificado com sorbitol.....	131
Figura 4.18	Termograma do filme de farelo de cúrcuma nas condições ótimas plastificado com glicerol.....	132
Figura 4.19	Termograma do filme de farelo de cúrcuma nas condições ótimas plastificado com sorbitol.....	133

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1	Composição centesimal dos rizomas de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa L.</i>).	11
Tabela 1.2	Composição centesimal do amido de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa L.</i>).....	13
Tabela 2.1	Composição centesimal da cúrcuma in natura, das tortas obtidas da extração do pigmento com etanol:isopropanol e metanol:acetona, frações de farelos obtidas das tortas e as frações centrifugadas obtidas das torta (g/100g bs).....	36
Tabela 2.2	Teores de hemicelulose, celulose e lignina das frações de farelo de cúrcuma (g/100g bs).....	38
Tabela 2.3	Cristalinidade (%) dos materiais extraídos do resíduo da extração de pigmento de cúrcuma.....	51
Tabela 3.1	Propriedades mecânicas dos filmes das frações de torta de cúrcuma obtida na extração de corante utilizando etanol:isopropanol (FE) e metanol:acetona (FM).....	67
Tabela 3.2	Solubilidade, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e umidade dos filmes das frações de torta de cúrcuma obtida na extração de corante utilizando etanol:isopropanol (FE) e metanol:acetona (FM).....	69
Tabela 3.3	Resultados em %AA dos testes de DPPH realizados.....	71
Tabela 3.4	Comparação dos valores de % AA e intensidade dos picos correspondentes à curcumina para as amostras dos filmes preparados com frações de farelo extração de corante com etanol: isopropanol.	74
Tabela 3.5	Índice de cristalinidade (%) dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol.....	83
Tabela 3.6	Valores de T_g , T_m e ΔH dos filmes de farelo de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa L.</i>).....	86
Tabela 4.1	Matriz do planejamento experimental dos filmes de farelo de cúrcuma.....	97
Tabela 4.2	Propriedades mecânicas dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol.....	103
Tabela 4.3	Solubilidade, PVA e umidade dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e sorbitol.....	104
Tabela 4.4	Índice de cristalinidade dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol.....	108

Tabela 4.5	Resultados do planejamento 2 ² dos filmes plastificados com glicerol...	110
Tabela 4.6	Resultados do planejamento 2 ² dos filmes plastificados com sorbitol...	110
Tabela 4.7	Efeito dos fatores sobre as variáveis estudadas segundo o planejamento 2 ² para os filmes plastificados com glicerol ou sorbitol.....	112
Tabela 4.8	Resultados da validação experimental das condições ótimas para a elaboração de filmes de farelo de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.) com glicerol.....	121
Tabela 4.9	Resultados da validação experimental das condições ótimas para a elaboração de filmes de farelo de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.) com sorbitol.....	121
Tabela 4.10	Valores de T _g , T _m e ΔH dos filmes ótimos de farelo de cúrcuma (<i>Cúrcuma longa</i> L.) plastificados com glicerol e sorbitol.....	133
Tabela 4.11	Propriedades de biofilmes elaborados a partir de farinha, farelo ou compósitos adicionados.	135

NOMENCLATURA

A – área (m²).

AOAC - Association of Official Agricultural Chemists

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).

CD4 – leucócitos.

DSC - calorímetro diferencial de varredura.

ΔH_m – entalpia de transição sol-gel (J.g⁻¹).

ΔP – diferença de pressão de vapor (kPa).

DPPH – abreviação do composto químico orgânico 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl.

δ - espessura (mm).

et al. – termo latm ‘e colaboradores’.

E – elongação (%).

FAO /ONU - Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação

FFCLRP – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto.

F1 – fração de farelo de cúrcuma que ficou retido na peneira de 80 mesh.

F2 - fração de farelo de cúrcuma que ficou retido na peneira de 200 mesh.

F3 - fração de farelo de cúrcuma que ficou retido na peneira de 270 mesh.

F4 - fração de farelo de cúrcuma que ficou retido na peneira de 400 mesh.

F5- fração centrifugada.

FE – farelo obtido da torta resultante da extração do pigmento com etanol:isopropanol.

FM - farelo obtido da torta resultante da extração do pigmento com metanol:acetona.

FTIR - Fourier transform infrared spectroscopy.

HIV - Human immunodeficiency virus.

HPLC - High-performance liquid chromatography.

MEV – Microscopia eletrônica de varredura.

MY – Módulo de Young

m –massa (g).

Op – opacidade HunterLab.

Opn – opacidade HunterLab da amostra colocada sobre padrão preto.

Opb - opacidade HunterLab da amostra colocada sobre padrão branco.

Pa – Pascal.

PVA – permeabilidade de vapor de água.

pH – potencial hidrogeniônico.

T – temperatura (°C).

t- tempo (s).

Ta – temperatura de aquecimento (°C).

Tg – temperatura de transição vítrea (°C).

Tm – temperatura de pico endotérmico (°C).

TM – torta obtida da extração do pigmento com metanol:acetona.

TE - torta obtida da extração do pigmento com etanol:isopropanol.

UR – umidade relativa.

USP – Universidade de São Paulo.

w – ganho de peso por volume.

Maniglia, Bianca Chieregato. **Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma**. 2012. 144 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo estudar o potencial do uso de farelo obtido do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) na elaboração de filmes biodegradáveis. Primeiramente, foi conduzido um estudo da extração de corante de cúrcuma por método Soxhlet para simular o processo industrial, dessa forma, utilizaram-se dois tipos de solventes, etanol: isopropanol (1:1) e metanol: acetona (1:1). A partir das tortas foi feito um processo de moagem e peneiragem na tentativa de isolar o amido presente, apesar de não ter obtido sucesso, este processo permitiu obter diferentes frações de farelo de cúrcuma. As frações foram divididas em 80 (F1), 200 (F2), 270 (F3), 400 (F4) mesh e fração centrifugada (F5). A caracterização das tortas de cúrcuma e das frações consistiu em análise da composição centesimal, MEV, difração de raios X e FTIR. A partir destas frações foram elaborados filmes pela metodologia *casting*. Os filmes foram caracterizados por MEV, difração de raios X, FTIR, análise antioxidante, propriedades mecânicas, solubilidade em água, umidade e permeabilidade ao vapor de água. Os filmes feitos a partir das frações (metanol:acetona) apresentaram melhores propriedades mecânicas e de barreira do que os feitos a partir das frações (etanol:isopropanol), porém industrialmente o solvente utilizado para a extração do pigmento é o etanol:isopropanol. Assim, o filme elaborado a partir da fração FE2 (200 mesh) (etanol:isopropanol) foi o escolhido para realizar o estudo de otimização do processo de elaboração destes filmes por ter as melhores propriedades mecânicas e de barreira do que os filmes feitos a partir das frações FE3 e FE5. Para o estudo da otimização foi desenvolvido um planejamento experimental 2^2 com quatro pontos axiais e três pontos centrais para estudar o efeito da temperatura de aquecimento (T_a) e do pH da solução filmogênica sobre as propriedades mecânicas, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes plastificados com glicerol (22 g de glicerol/100 g da fração) e sorbitol (30 g de sorbitol/100 g da fração). Os resultados foram avaliados utilizando a metodologia de superfície de resposta e análise de multi-resposta. As condições ótimas obtidas para obter filmes com melhores propriedades mecânicas e funcionais foram: $T=84,7^\circ\text{C}$ e pH 8,3, para filmes com glicerol e $T=87,6^\circ\text{C}$ e pH 8,5 para filmes com sorbitol. Os filmes com glicerol quando comparados com o sorbitol, apresentaram menor índice de cristalinidade, menor teor de curcuminóides pela análise por HPLC e DPPH. Os filmes de farelo de cúrcuma com sorbitol foram mais resistentes, pouco alongáveis e menos permeáveis ao vapor de água do que filmes elaborados com glicerol.

PALAVRAS-CHAVE: cúrcuma, curcumina, amido, filmes biodegradáveis.

Maniglia, Bianca Chieregato. **Development of biodegradable films from the residue of the extraction of the pigment from turmeric.** 2012. 144 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Filosofia, Ciência e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2012.

ABSTRACT

This work aimed to study the potential of the bran residue obtained from the extraction of the pigment from turmeric (*Curcuma longa L.*) in the preparation of biodegradable films. The extraction of the turmeric dye was conducted by Soxhlet procedure in order to simulate the industrial process. Two types of solvents were employed ethanol isopropanol (1:1) and methanol acetone (1:1). The pies were crushed and sieved in an attempt to isolate the starch, but no success was achieved. However, this process yielded different fractions, which ensured better characterization of the material. The fractions were divided into 80 (F1), 200 (F2), 270 (F3) and 400 (F4) mesh subfractions and centrifuged (F5). The analysis of pies and turmeric fraction were characterized by chemical composition, SEM, XRD and spectroscopy. Films were prepared from these fractions by film casting methodology, and were characterized by SEM, X-ray diffraction and FTIR analysis; they were also analyzed in terms of their antioxidant, mechanical, water solubility, moisture permeability, and water vapor properties. The films prepared from fractions (methanol: acetone) showed better mechanical and barrier properties than those prepared from the fractions (ethanol: isopropanol), but industrially the solvent used for the extraction of pigment is ethanol: isopropanol. Thus, the film prepared from fractional FE2 (200 mesh) (ethanol: isopropanol) which have the best mechanical and barrier properties than the films prepared from fractions from FE3 and FE5, was chosen for the optimization of the preparation of these films. To this end, we developed an experimental design 2^2 with four axial points and three focal points, for evaluation of the effect of the heating temperature (T_a) and the filmogenic solution pH on the mechanical properties, moisture, solubility, and permeability to water vapor of the films plasticized with glycerol (22 g fraction glycerol/100 g) and sorbitol (30 g sorbitol/100 g fraction). Results were examined by using response surface methodology and analysis multi-response analysis. The optimum conditions for attainment of films with better mechanical properties and functional characteristics were: $T = 84.7^\circ \text{C}$ and pH 8.3 for films with glycerol, and $T = 87.6^\circ \text{C}$ and pH 8.5 for films with sorbitol. Compared to films plasticized with sorbitol, the films containing glycerol, had lower crystallinity index, lower content of curcuminoids as verified by HPLC analysis and DPPH. The turmeric bran films plasticized with sorbitol were more resistant, less elongated, and slightly permeable to water vapor compared to films prepared with glycerol.

KEY-WORDS: turmeric, curcumin, starch, film biodegradable.

APRESENTAÇÃO

O uso de biopolímeros de origem agrícola para o desenvolvimento de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis para serem usados como material de embalagem é uma alternativa para criar novos mercados substitutos dos plásticos sintéticos não degradáveis. Atualmente, em busca de melhores propriedades dos filmes biodegradáveis estão sendo explorados diferentes materiais como farelo e fibras de origem agrícola. As frações de farelo podem ser consideradas blendas naturais de amido, proteína e lipídeos. Através dessa mistura buscou-se conciliar as distintas propriedades dos componentes puros, procurando interações favoráveis entre estes que levam a melhores características e desempenho dos materiais resultantes (CURVELO *et al.*, 2001; LU 2006; AZEREDO *et al.* 2009). Nesse contexto, o grupo de pesquisa de filmes do Departamento de Química (FFCLRP/USP- Ribeirão Preto) vem desenvolvendo pesquisas com fontes promissoras de origem vegetal como amaranto, soja e cúrcuma. Assim, este trabalho visa o estudo do potencial do farelo de cúrcuma como matéria prima para a elaboração de biofilmes. O farelo de cúrcuma é produzido a partir do resíduo da extração de corante de cúrcuma, sendo, portanto um material de baixo custo. Além disso, o farelo apresenta amido e proteínas na sua composição e estes dois biopolímeros podem fornecer características diferenciadas nos filmes. Este trabalho também visa demonstrar que os filmes de farelo de cúrcuma apresentam um teor residual de curcuminóides visto que não é possível extrair totalmente durante o processo de extração do corante (BRAGA, 2005) podendo assim obter filmes com propriedades antioxidantes para serem utilizados como embalagem em produtos sensíveis a oxidação.

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

- Capítulo 1: trata-se de uma revisão bibliográfica sobre os tópicos abordados na pesquisa.
- Capítulo 2: este capítulo se trata da extração do pigmento avaliando o tipo de solvente utilizado e em seguida a caracterização da cúrcuma in natura, da torta de cúrcuma obtida da extração de pigmento e das frações de farelo obtidas a partir da torta que será utilizado para a elaboração de filmes biodegradáveis.

- Capítulo 3: trata-se de um estudo da elaboração de filmes biodegradáveis a partir de diferentes frações de farelo de cúrcuma obtidas na extração de pigmento.
- Capítulo 4: trata-se de um estudo sobre o efeito do tipo e da concentração de plastificantes sobre os filmes de farelo de cúrcuma e apresenta um estudo de otimização das condições de temperatura de aquecimento e do pH da solução filmogênica para a elaboração de filmes de farelo de cúrcuma.

INTRODUÇÃO

O consumo de materiais plásticos no mundo está em torno de 100 milhões de toneladas e cresce de 3 a 4 % a cada ano, sendo o maior setor o das embalagens (37,3 %). Apesar de todos os tipos de plásticos poderem ser reciclados, somente cerca de 7% realmente tomam esse destino. O restante é abandonado em aterros (80%) ou incinerado (8%) (FIESP, 2009). A maioria dos plásticos não são biodegradáveis o que significa que eles levarão um longo tempo para se decompor naturalmente. Estes plásticos derivados do petróleo representam cerca de 50% do volume de lixo urbano (ROZ, DA CARVALHO, MORAIS, & CURVELO, 2001). A disposição deste alto volume de plásticos que possuem um tempo longo de decomposição representa um enorme problema ambiental (LU, XIAO, & XU, 2009; VAŠSKOVA *et al.*, 2008) e diante disso, juntamente com o reconhecimento da sociedade da necessidade de reduzir a quantidade de materiais plásticos descartados (KUCIEL & LIBER-KNEC, 2009), pesquisas com embalagens biodegradáveis derivadas de fonte renováveis estão ganhando espaço.

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 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 E FUKUDA, 1994). Esta degradação pode acontecer em cerca de 20 dias, enquanto o produto tradicional demora até 500 anos para desaparecer na natureza (CARR *et al.*, 2006; ALVES e TOMÁS, 2003). No entanto, em termos econômicos, quando se compara essas embalagens biodegradáveis com os materiais sintéticos, as embalagens produzidas a partir de bioprodutos não devem ter preço competitivo em curto prazo. 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.

Os filmes biodegradáveis representam uma alternativa para diminuir o uso dos plásticos sintéticos utilizados como material de embalagem na Indústria de Alimentos. Desde a década de 70, têm-se estudado diversos biopolímeros polares como polissacarídeos (celulose e derivados, carboidratos e derivados, gomas, etc.) e proteínas (gelatina, zeína, glúten, etc.) capazes de produzir matrizes contínuas (GARCIA *et al.*, 2000).

O emprego de misturas naturais (carboidratos, proteínas, lipídeos e fibras) de uma mesma fonte para elaboração de filmes biodegradáveis é uma tendência recente e compreende o grupo das frações de farelo de diversas fontes como frutas, grãos de cereais, pseudocereais, tubérculos e rizomas. Assim, as propriedades dos filmes de farelo dependem do tipo de interações formadas por seus biopolímeros (amido, proteína e fibras) e pelo lipídio, da 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 (TAPIA-BLÁCIDO, 2005; TAPIA-BLÁCIDO, 2006; TAPIA-BLÁCIDO, 2007; TAPIA-BLÁCIDO, 2011; ANDRADE-MAHECHA, 2009; ANDRADE-MAHECHA, 2012). As frações de farelo podem ser consideradas blendas naturais de amido, proteína e lipídeos. Através dessa mistura busca-se a tentativa de conciliar as distintas propriedades dos componentes puros, procurando interações favoráveis entre estes que levam a melhores características e desempenho dos materiais resultantes (CURVELO *et al.*, 2001; LU 2006; AZEREDO *et al.* 2009). O uso de fibras naturais para a elaboração de materiais plásticos vem sendo incentivado pela Organização das Nações Unidas para a Agricultura e Alimentação (FAO-ONU) em virtude da enorme variedade de fontes disponíveis, principalmente as de origem vegetal (SILVA *et al.*, 2009).

Um resíduo ainda não estudado para fins como filmes biodegradáveis é a torta obtida na extração do pigmento de cúrcuma (*Cúrcuma longa L.*). Trata-se de um material diferenciado, pois a *Cúrcuma longa L.* não se restringe somente há alimentação, pois além da sua propriedade corante contém óleos essenciais de excelente qualidade técnica e organoléptica (DUARTE, BOVI e MAIA, 1989), que juntos favorecem sua utilização em diversos ramos da economia como a perfumaria, medicina, têxtil, agricultura, entre outros. Inúmeros estudos científicos estão sendo realizados com esta espécie e várias atividades foram evidenciadas, tais como o efeito cicatrizante (CHARLES & CHARLES, 1991), antioxidante, anti-inflamatório (MASUDA *et al.*, 1993), antidepressivo (YU *et al.*, 2002), antineoplásico (AGGARWAL *et al.*, 2003), atuam no controle de pragas como do pulgão branco na cultura algodoeira (OLIVEIRA *et al.*, 2003) e além de testes de toxicidade pré-clínica que mostraram ser segura sua utilização (WIJESEKERA, 1984) além de sua ingestão auxiliar no processo de digestão (LORENZI & MATOS, 2002). Braga *et al.* (2006) recomendaram a utilização do farelo de cúrcuma na elaboração de produtos como filmes por suas características antioxidantes, pois o material recuperado na extração de pigmento ainda revelava a

presença de curcuminóides e alto conteúdo de amilose (48%). Assim, a presente pesquisa visa o estudo e valorização do resíduo de cúrcuma como matéria prima para a elaboração de filmes biodegradáveis.

OBJETIVO GERAL

Este trabalho teve como objetivo principal avaliar o potencial do farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) na elaboração de biofilmes.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar a cúrcuma in natura, a torta obtida da extração de pigmento e as frações de farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.).
- Elaborar e caracterizar filmes biodegradáveis com as frações de farelo de cúrcuma obtidas.
- Avaliar o efeito do tipo e da concentração de plastificantes nos filmes de farelo de cúrcuma.
- Otimizar os parâmetros de pH e temperatura de aquecimento para obter filme de farelo de cúrcuma com boas propriedades mecânicas, baixa solubilidade em água e baixa permeabilidade ao vapor de água.
- Caracterizar os filmes otimizados.

Referências bibliográficas

- AGGARWAL, B.B; A. KUMAR & A.C. BHARTI. Anticancer potencial of curcumin: preclinical and clinical studies. *Anticancer Res.* 23: p. 363-398; 2003.
- ALVES, M.M.; TOMÁS R. Embalagens biodegradáveis. In: CASTRO, A.G.; POUZADA, A.S. (Coord). *Embalagens para a indústria alimentar*. Lisboa-Portugal: Instituto Piaget, cap. VIII, p. 371-388, 2003.
- ANDRADE, M.; TAPIA-BLACIDO, D; MENEGALLI, F. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 449-458, 2012.

- ANDRADE, M.; TAPIA-BLACIDO, D; MENEGALLI, F. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 449-458, 2009.
- AZEREDO, H.M.C.; MATTOSO, L.H.C.; WOOD, F.; WILLIAMS, T.G.; AVENA BUSTILLOS, R.J.; McHUGH, T.H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, v.74, n.5, p.31-35, 2009.
- 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, p. 340-346, 2006.
- CARR, L.G.; PONCE, P.; PARRA, D.F.; LUGÃO, A.B.; BUCHLER, P.M. Influência da adição de caulim e CaCO_3 na propriedades mecânicas das espumas de amido. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS DOS MATERIAIS, 17, Foz do Iguaçu, 2006.
- CURVELO, A.A.S.; CARVALHO, A.J.F; AGNELLI, J.A.M. Thermoplastic starch-cellulosic fibers composites: preliminary results. *Carbohydrate Polymers*, v.45, p. 183-188, 2001.
- DOI, Y. & FUKUDA, K. (Eds.). *Biodegradable plastics and polymers*. Amsterdam: Elsevier, p. 479-497. 1994.
- DUARTE, R.D., BOVI, O.A., MAIA, N.B. Corantes - programa de pesquisa do Instituto Agronômico de Campinas. In: SEMINÁRIO DE CORANTES NATURAIS PARA ALIMENTOS, 1, Campinas. Anais. Campinas: ITAL, 1989. p. 45-53, 1989.
- FIESP. Análise de Mercado Setor Transformador de Plásticos, 2009.
- GARCÍA, M.A; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. *Food Chemistry and Toxicology*, v.65, n.6, p. 941-947, 2000.
- KUCIEL, S.; KUZNIAR, P.; LIBER-KNEC, A. Polymer biocomposites with renewable sources. *Archives of Foundry Engineering*. 10, p. 53-56. 2010.
- LORENZI, H.; MATOS, F. J. A. Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas. Nova Odessa: Instituto Plantarum. p.509-10, 2009.

- LU, D. R.; XIAO, C. M.; & XU, S. J. Starch-based 613 completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, v.3, p. 366–375, 2009.
- MASUDA, T.; JITOE, A.; ISOBE, J.; NAKATANI, N.; YONEMORI, S. Anti-oxidative and anti-inflammatory Curcumin related phenolics from rhizomes of *Curcuma domestica*. *Phytochemistry*, v.32, p.557-60, 1993.
- OLIVEIRA, M. F.; TAKATSUKA, F. S.; FERNANDES, P. M.; CZEPAK, C. Efeito de diferentes doses de óleo de açafrão no controle do pulgão branco (*Aphis gossypii*) na cultura do algodoeiro. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ALGODÃO, 4, Goiânia. Anais... Campina Grande: Embrapa, 2003.
- ROZ, A. L.; DA CARVALHO, A. J. F.; MORAIS, L. C.; & CURVELO, A. A. S. Comportamento térmico e de absorção de umidade de amidos plastificados com glicóis. In: ANAIS DO 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS E DO IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM GRAMADO, RS, p. 1445–1448, 2001.
- SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. *Química Nova*, v.32, n.3, p. 661-671, 2009.
- TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P. J.; and MENEGALLI F. C. Optimization of amaranth flour films plasticized with glycerol and sorbitol by multi-response analysis. *Lebensmittel-Wissenschaft + Technologie / Food Science + Technology*. v. 44, p. 1731-1738, 2011.
- TAPIA-BLACIDO, D.; MAURI, A. N.; MENEGALLI, F. C.; SOBRAL, P. J. A.; AÑÓN, M. C. 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, p. E293-E300, 2007.
- TÁPIA-BLÁCIDO, D. R. Filmes à base de derivados do amaranto para uso em alimentos, 2006. p.351 (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P. J.; and MENEGALLI F. C. Development and Characterization of Biofilms Based on Amaranth Flour (*Amaranthus caudatus*), *J. Food Eng.* v.67, p.215–223, 2005a.

VÁŠKOVA, I.; ALEXY, P.; BUGAJ, P.; NAHALKOVA, A.; FERANC, J., & MLYMSKY',T. Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate. *Acta Chimica Slovaca*, v.1, p. 301–308, 2008.

WIJESEKERA ROB. The medical plant industry. Rajagiriya: Intecnos Associates International Industrial Consultants; p.269, 1984.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. A *Cúrcuma* (*Cúrcuma longa* L.)

A cúrcuma é o rizoma limpo, em boas condições, seco e moído da *Cúrcuma longa* L., uma planta herbácea da família Zingiberaceae, originária do sul da Índia e muito cultivada na China, Kuwait, Índia, Indonésia e Sri Lanka. A *Cúrcuma longa* L., conhecida também como açafrão da Índia e no mercado internacional como “turmeric” é uma das 70 espécies do gênero *Cúrcuma* e é cobiçada 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. As folhas grandes, oblongo-lanceoladas e olinqu-nervadas, emanam um perfume agradável quando amassadas. Possui pecíolos tão compridos quanto os limbos, que reunidos em sua base, formam o pseudocaule. Apresenta um rizoma principal ou central e periforme, arredondado ou ovóide, com ramificações secundárias laterais, compridas, também tuberizadas (HERTWIG, 1986). Apresenta a vantagem de não exigir 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. A planta pode atingir até 1 m de altura e a colheita é feita quando as folhas tornam-se amarelas. Os rizomas são retirados da terra, lavados e secos para serem processados (GOVINDARAJAN, 1980).

Os rizomas (Figura 1.1) 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” (MAIA, 1991). O rizoma da cúrcuma apresenta atributos nutritivos, considerado alimento energético, mas têm recebido atenção especial pela presença do corante curcumina e óleos essenciais. Estes últimos apresentam-se em concentrações variáveis de 2,5 a 5,0% (GOVINDARAJAN, 1980).

Figura 1.1 Rizomas de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.)

O principal produtor e exportador de cúrcuma a nível mundial é a Índia que vende principalmente para os países do Oriente Médio, Inglaterra, Estados Unidos e Japão. A Índia exporta o produto também em pó e na forma de oleoresina, pela qual é líder mundial. Na América, o maior exportador de cúrcuma é o Peru que orientou sua produção para a exportação.

A produção da Índia pode chegar a 460.000 toneladas de produto fresco ao ano, ou seja, cerca de 90.000 toneladas de produto seco (ÍNDIA SPICE BOARD, 2008). A época de colheita vai de dezembro a março e a época de maior comercialização vai de fevereiro a maio. A produção brasileira alcança 1% da produção indiana, sendo esta em torno de 1.000-1.300 toneladas secas. Os plantios de cúrcuma se encontram em vários estados brasileiros, concentrando-se em São Paulo, Minas Gerais e Goiás, sendo Mara Rosa-GO, o maior pólo regional de produção a nível brasileiro (IBGE, 2006). 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.

Dependendo da cultivar, a cúrcuma pode apresentar cor que varia do amarelo-brilhante ao laranja-escuro. As cultivares de cor amarelo-brilhante são apreciadas nos Estados Unidos em formulações de pickles e pastas de mostarda. Já as cultivares de cor laranja-escuro são preferidas pelos indianos e asiáticos em pratos típicos (VIASAN *et al.*, 1989).

Através da cúrcuma têm-se disponível, atualmente, três 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 (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 *et al.*, 1988; SANTOS & OLIVEIRA, 1991).

Estudos demonstraram que a estabilidade da curcumina se dá em pH entre 4 e 7, e que sua degradação ocorre em pH maior que 7, em temperaturas acima de 100°C, porém a condição mais determinante para sua degradação é a exposição à luz (RUSIG & MARTINS, 1992).

Figura 1.2 Estrutura molecular da curcumina.

A cúrcuma pode ser aplicada como possível substituto da tartrazina, 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, arroz e como corante e *flavorizante* em pickles (FREUND *et al.*, 1988; MILAN, 1992).

A cúrcuma atua amplamente no mercado alimentício, porém vários estudos que estão sendo realizados indicam sua forte atuação na área medicinal. A cúrcuma tem sido amplamente utilizada na medicina indiana devido a seus efeitos anti-inflamatório, antiartrítico, regulador das funções biliares e redutor dos níveis de colesterol, como remédio caseiro, como estimulante ou carminativo, para curar dispepsia e flatulência, ou, ainda, afecções de pele devido às impurezas do sangue. Os rizomas têm sido empregados, na forma de pasta para curar contusões, inflamações de juntas e arranhões (SUBBA RAO *et al.*, 1970; SAMBAIAH *et al.*, 1982).

Os extratos da cúrcuma demonstraram efeitos anti-inflamatórios em estudos de inflamação induzida. Inibiram edemas causados por carragenana e formalina, de modo similar ao efeito da cortisona. Os extratos etéreos mostraram atividade anti-inflamatória e reduziram os níveis de histamina em 50%, redução esta comparável ao efeito da

hidrocortisona (ARORA *et al.*, 1971). Atividades antimicrobianas e antiprotozoárias foram demonstradas pelos extratos da cúrcuma e seus componentes inibindo o crescimento da maioria dos organismos em colecistites. Enquanto os curcuminóides foram bacteriostáticos contra *Staphylococcus*. Os óleos essenciais apresentaram atividades bactericida e fungistática. O extrato alcoólico também exibiu atividade antiprotozoária e antimicrobiana (LUTOMSKI *et al.*, 1974; RAMPRASAD & SIRSI, 1994).

Na Índia e no Paquistão, a cúrcuma em pó é comumente misturada ao arroz para protegê-lo contra insetos, pois os rizomas da cúrcuma atuam como repelente de insetos, e esta ação tem sido atribuída às turmeronas e andarturmeronas presentes no seu óleo essencial que é odorífero e pungente (SU *et al.*, 1982).

Na Tabela 1.1 apresenta-se a composição centesimal do rizoma de cúrcuma segundo Cecílio Filho *et al.* (2000) e Leonel *et al.* (2003). Observa-se que em ambos estudos os rizomas apresentaram alto conteúdo de umidade e importante conteúdo de amido e proteína. O teor de proteínas corresponde a valores muito próximos aos valores médios encontrados em grãos de arroz (8%) e trigo (14%) segundo Souza *et al.* (1993).

Tabela 1.1 Composição centesimal dos rizomas de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.)

Componentes (%b.s)	Cecílio Filho <i>et al.</i> (2000)	Leonel <i>et al.</i> (2003)
Umidade ¹	74,70	84,71
Proteína	11,68	10,71
Extrato etéreo	7,20	4,85
Amido	35,30	47,04
Fibra	5,50	9,43
Cinzas	6,44	10,70
Total de açúcares	1,82	10,70

¹Valor expressado em base úmida

1.1.1. Amido de cúrcuma

O amido é o componente principal na alimentação da população mundial. Além da importância alimentícia, este polímero constitui uma importante matéria prima para modificar a textura e consistência dos alimentos. Para este fim, o tipo de amido a ser utilizado é importante. As maiores fontes de amido são: cereais (40 a 90% de amido, base seca), tubérculo (65 a 85%) e legumes (30 a 70%). A produção mundial do amido

tem sido estimada em 18 milhões de toneladas métricas, as quais são extraídas principalmente do milho (10 milhões ton.) e batata (2,5 a 3,0 milhões ton.); desta produção 50% são usadas em produtos alimentícios.

O amido está constituído por uma mistura de dois polissacarídeos denominados amilose e amilopectina, em proporções que variam entre os amidos procedentes de diferentes espécies vegetais e, mesmo, entre amidos provenientes da mesma espécie, em que as proporções de amilose e amilopectina variam também com o grau de maturação das plantas.

Recentemente, novas fontes de amido têm atraído atenção de muitos pesquisadores de todas as partes do mundo, ainda assim, o amido de cúrcuma tem sido pouco estudado e os estudos até agora desenvolvidos só foi a nível estrutural faltando estudos sobre sua aplicação na elaboração de produtos. Os poucos estudos existentes sobre amido de cúrcuma pode ser explicado pelo grande interesse que tem recebido o rizoma na extração de curcumina e óleos essenciais para a indústria de corantes naturais e para aplicações medicinais. Nesse contexto, se faz necessário a recuperação do amido do resíduo obtido na extração de oleoresina e óleos essenciais dos rizomas de cúrcuma. O resíduo da extração de oleoresina de cúrcuma obtido por extração supercrítica apresentou ao redor de 30-50% de amido, este resíduo apresentou traços de oleoresina e curcuminóides (coloração amarela) podendo ser considerado um amido especial com potencial aplicação comercial (BRAGA *et al*, 2003).

Braga *et al*. (2006) observaram que o amido de cúrcuma isolado do resíduo obtido na extração supercrítica dos rizomas de cúrcuma com uso de CO₂+cosolvente não foi modificado por este processo, pois a composição foi similar do amido que não foi submetido à extração supercrítica. Isto revelou que o amido não foi solubilizado pelo solvente utilizado. Estes autores recomendaram a utilização do amido na elaboração de produtos como filmes por suas características antioxidantes, pois o amido recuperado ainda revelava a presença de curcuminóides e alto conteúdo de amilose (48%).

O amido de cúrcuma não é profundamente usado pela indústria, considerado como produto secundário. Os rizomas secos de cúrcuma apresentam 2,5-5 % de óleo essencial, 2-8% de curcumina e 25-70% amido extraído a partir a pó (HE, LIN, LIAN, & LINDEMAIER, 1998; SCARTEZZINI & SPERONI, 2000).

Na Tabela 1.2 apresenta-se a composição do amido de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) relatada por Leonel *et al.* (2003) e Braga *et al.* (2006).

Tabela 1.2 Composição centesimal do amido de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.).

Componente (%b.s)	Leonel <i>et al.</i> (2003)	Braga <i>et al.</i> (2006)
Umidade ¹	9,65 ± 0,40	11,8 ± 0,4
Amido	95,87 ± 1,27	76 ± 4
Cinzas	1,10 ± 0,02	1,5 ± 0,2
Lipídeo	0,04 ± 0,01	-
Proteínas	0,51 ± 0,03	0,6 ± 0,1
Amilose	24,57 ± 0,2	48 ± 3

¹ Valor expresso em base úmida

Na Tabela 1.2 destaca-se o alto conteúdo de amilose no amido de cúrcuma, maior do que o relatado para amido de mandioca, 15-17% (RICKARD *et al.*, 1991) e do amido de batata, 20% (CIACCO e CRUZ, 1982).

Análise de microestrutura por microscopia eletrônica de varredura mostrou que os grânulos de amido de cúrcuma (*Curcuma longa* L.) apresentaram forma triangular achatada com diferentes tamanhos (10 a 48 µm), maior porcentagem de grânulos na faixa de 22-27 µm de diâmetro maior, conforme na Figura 1.3 (LEONEL *et al.*, 2003; LEONEL, 2007; BRAGA *et al.*, 2006).

Figura 1.3 Microscopia dos grânulos de amido de *Curcuma longa* L.

Jyothi *et al.* (2003) analisaram as características de duas espécies de cúrcuma *Cúrcuma zedoaria* e *Cúrcuma malabarica* e observaram que o amido apresentou

diferenças na coloração, sendo o amido de *Curcuma zedoaria* mais amarelada indicando a presença de curcumina neste amido. A presença de curcumina influencia nas propriedades viscosas e no poder de inchamento do amido de cúrcuma. Uma completa remoção de curcumina no amido da espécie *Curcuma zedoaria* aumentou o poder de inchamento e os valores de viscosidade deste amido.

O amido de cúrcuma apresentou maior tendência a retrogradação do que o amido de batata e mandioca (LEONEL *et al.*, 2003). Braga *et al.* (2006) relataram que o amido de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) apresentou maior temperatura de pico e entalpia de gelatinização ($T_p = 79,2^\circ\text{C}$, $\Delta H = 19,1 \text{ J/g}$) do que o amido de batata ($T_p = 58,8^\circ\text{C}$, $\Delta H = 16,8 \text{ J/g}$) e mandioca ($T_p = 71,5^\circ\text{C}$, $\Delta H = 12,3 \text{ J/g}$), relatados por Hoover e Vasanthan (1994) e Gunaratne e Hoove (2002), respectivamente.

1.2. Curcuminóides

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 *et al.*, 1999). Dentre os vários exemplos de compostos naturais e sintéticos que possuem estas características, destaca-se na Figura 1.4 a estrutura química dos pigmentos curcuminóides da cúrcuma, como o principal exemplo desta classe.

Figura 1.4 Estrutura química dos pigmentos curcuminóides da *Cúrcuma longa* L.

A curcumina comercial encontrada nos mercados a preços bem acessíveis contém três curcuminóides que lhe confere a cor amarelo alaranjada: curcumina (77%), demetoxicurcumina (17%) e bisdemetoxicurcumina (3%). Ela é muito consumida na

Índia, cerca de 100 mg/dia por habitante, como tempero. Este composto insolúvel tem propriedades terapêuticas e anti-inflamatórias testadas em experimentos clínicos baseados no potencial anti-carcinogênico para indução de processos apoptóticos de neoplasias malignas (PISANO, 2010).

Estudos recentes mostram que podemos ingerir até 8 g/dia sem efeitos colaterais, entretanto, a biodisponibilidade celular da curcumina é muito baixa, devido à rápida glucoronidação hepática e intestinal. Nos Estados Unidos são muito comuns o câncer de mama, de cólon, de próstata e de pulmão, o que não acontece na Índia, onde é alta a ingestão de cúrcuma. Observou-se aumento da incidência de câncer de cólon em imigrantes da Índia vivendo nos Estados Unidos, o que mostra o valor da dieta como fator quimiopreventivo (AGGARWAL, 2003). A cúrcuma tem sido utilizada na medicina *Ayurvedica*, medicina tradicional da Índia, por mais de 6000 anos nas seguintes situações: desordens biliares, anorexia, tosse, feridas em diabéticos, males hepáticos, reumatismo, sinusite e etc. Encontram-se de 1966 a 2007, 1492 referências no Medline sobre a atividade biológica da curcumina. Entre estas pesquisas foram encontrados os seguintes efeitos da curcumina: ação anti-inflamatória, inibição da ciclo-oxigenase e lipo-oxigenase, que catalisam a formação das moléculas e prostaglandinas inflamatórias (SRIMAL R., 1997; BROADHURST, 1997), hipocolesterolemizante, pois curcumina mostrou-se eficaz para aumentar a excreção de colesterol por via biliar, e inibindo a recaptação intestinal do colesterol (ROA, 1970), ação promissora no tratamento da colelitíase (KISO *et al.*, 1983), inibição constatada da peroxidação lipídica em hemácias de ratos confirma sua ação antioxidante (SELVAM *et al.*, 1995), comparável com vitamina C e selênio, curcumina parece inibir a carcinogênese em todas as etapas de formação do câncer, promovendo a detoxificação de substâncias carcinogênicas (STONER e MUKHTAR, 1995 ; PIPER J, *et al.* 1998), de acordo com o American Institute for Cancer Research (AICR), a curcumina impede o desenvolvimento de cânceres gástrico, de cólon, oral, esofágico, de pele e mama, estudos experimentais com HIV, observou-se aumento de CD4, interferência na replicação viral, e inibiu a atividade de enzimas que transportam o vírus em células sadias (BROADHURST, 1997) entre outros efeitos.

1.3. Filmes biodegradáveis

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) e 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, 1986). Essa rede tridimensional é formada a partir de associações inter e intramoleculares ou ligações cruzadas de cadeias dos polímeros (THARAHATHAN, 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 *et al.*, 1994).

O princípio da formação dos filmes se baseia 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 biofilme (MONTERREY e SOBRAL, 1999; BERTAN, 2003). Para a formação destes biofilmes, o método mais utilizado é o *casting* em que solução filmogênica é depositada sobre um molde não adesivo e em seguida a secagem em estufas.

Os aditivos podem ser agentes plastificantes e agentes ajustadores de pH (CUQ *et al.*, 1997) usados principalmente em filmes de proteína. Tem-se também como aditivos, os lipídios com o intuito de diminuir a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido e de proteína (BRAVIN *et al.*, 2004; GARCÍA *et al.*, 2000; KIM & USTUNOL, 2001; SHAW *et al.*, 2002; RHIM, 2004; SHELLHAMMER & KROCHTA, 1997) e também agentes antimicrobianos, antioxidantes, corantes e vitaminas (KROCHTA e MULDER-JOHNSTON, 1997).

Entre os aditivos mais empregados, estão os plastificantes que melhoram tanto as propriedades físicas quanto mecânicas dos filmes. Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, os mais estudados em combinação com os biofilmes são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias de amido, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes (GUILBERT, 1986). Estes compostos possuem cadeias poliméricas que interagem com os biopolímeros promovendo a redução de pontes 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 (GUILBERT e BIQUET, 1995; BODMEIER e PAERATAKUL, 1997). Estes compostos plastificantes são facilmente acoplados entre as cadeias poliméricas devido a sua habilidade em reduzir a formação de pontes de hidrogênio entre as cadeias, causando um aumento no volume livre ou da mobilidade molecular do polímero (BODMEIER & PAERATAKUL, 1997). A adição de plastificantes à solução formadora do filme reduz a fragilidade do mesmo, aumentando a flexibilidade e extensibilidade (MALI *et al.*, 2002). Na literatura encontram-se estudos sobre o efeito do plastificante em filmes biodegradáveis, como isolado protéico de soro de leite (MCHUGH & KROCHTA, 1994; KAYA & KAYA, 2000; FANG *et al.*, 2002); filmes de isolado proteico de sementes de girassol (AHYLLON-MEIXUEIRO *et al.*, 2000); filmes de gekana (YANG & PAULSON, 2000); filmes mistos de caseinato de sódio e amido (ARVANITOYANNIS *et al.*, 1996); filmes de proteína de ervilha (CHOI & HAN, 2001), filmes de amilose e amilopectina (MYLLARINEN *et al.*, 2002), e filmes de músculo de tilápia do Nilo (SOBRAL *et al.*, 2004).

1.3.1 Filmes biodegradáveis de misturas

Filmes proteicos exercem uma eficaz barreira a lipídios, oxigênio e ao aroma em condições de baixa umidade relativa (UR) (BAMDAD, GOLI, e KADIVAR, 2006), mas eles são considerados insatisfatórios a barreira para o vapor de água, devido à presença de grupos hidrofílicos na sua estrutura molecular (MOKREJS *et al.*, 2009). Os filmes de amido apresentam boas propriedades de barreira de oxigênio, e moderada resistência à tração e são frágeis à baixa umidade relativa (FORSELL, LAHTINEN, LAHELIN & MYLLARINEN, 2002; TALJA, HELEN, ROOS & JOUPPILA, 2007). O caráter hidrofílico de filmes de amido torna-os muito sensível à umidade, assim possuem seu uso limitado como material de embalagem de alimentos. Afim de aumentar a resistência mecânica da proteína e filmes de amido e melhorar suas propriedades de barreira, alguns autores usam uma mistura desses polímeros (COUGHLAN, SHAW, KERRY, e KERRY, 2004; JAGANNATH, NANJAPPA, DAS GUPTA, & BAWA, 2003). No entanto, a hidrofiliabilidade desses filmes manteve-se elevada, de modo que outros autores têm adicionado lipídeo para as composições, para aumentar as suas propriedades de barreira no que diz respeito ao vapor de água (COLLA, SOBRAL, & MENEGALLI, 2006; GARCÍA, MARTINO & ZARITZKY,

2000; GONTARD, DUCHEZ, CUQ, e GUILBERT, 1994). Para produzir esses filmes, os pesquisadores têm geralmente empregado biopolímeros comerciais e lipídios, que são então misturados no processamento do filme. Os resultados não foram sempre favoráveis devido à incompatibilidade termodinâmica de biopolímeros, que pode também causar a separação de fases (GRINBERG e TOLSTOGUZOV, 1997). Para superar este problema, misturas naturais de amido, proteína e lipídeos, que pode ser obtido sob a forma de farinha a partir de matérias-primas de origem vegetal tais como cereais e leguminosas, têm sido empregues.

A utilização de misturas naturais (farinhas) a partir de culturas agrícolas tem também atraído uma atenção crescente devido às várias fontes botânicas disponíveis como material para o desenvolvimento de filmes comestíveis, aliados com a possibilidade de melhorar suas propriedades mecânicas e de barreira.

Estes filmes têm suas propriedades dependentes do tipo da interação formada pela mistura de biopolímeros (amido, proteína e fibras) e pelo lipídio, e também em relação a 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 (TAPIA-BLÁCIDO, 2006; ANDRADE-MAHECHA, 2009).

Filmes de farinha de banana adicionados de pectina e plastificados com glicerol foram elaborados por Sothornvit e Pitak (2007) que concluíram que com o acréscimo na quantidade de pectina (0-1%) e de amido de banana (4-8%), propriedades como a tensão e o módulo de elasticidade foram incrementadas enquanto que diminuiu a flexibilidade dos filmes. Neste estudo o incremento na concentração de glicerol de 30 a 50% levou a um aumento na flexibilidade do filme, evidenciando o efeito típico do composto plastificante adicionado.

Tapia-Blácido *et al.* (2005) desenvolveram filmes biodegradáveis a partir da farinha de amaranto da espécie *Amaranthus caudatus*, gerando ao mesmo tempo filmes com excelentes propriedades de barreira em relação ao vapor de água, solubilidade moderada e alta flexibilidade. O amaranto é uma importante matéria prima para produção desta farinha, pois tem significativo teor de amido, proteína e lipídios (TAPIA-BLÁCIDO, MAURI, MENEGALLI, SOBRAL, & AÑÓN, 2007; TAPIA-BLÁCIDO, SOBRAL, & MENEGALLI, 2005; TAPIA-BLÁCIDO, SOBRAL & MENEGALLI, 2010). Estas propriedades resultaram do equilíbrio entre a concentração

de biopolímeros e lipídeos e sua interação natural na farinha, o que faz não haver separação de fases (TAPIA-BLÁCIDO *et al.*, 2007).

Filmes biodegradáveis a partir de derivados do grão de quinoa da variedade “Real” (farinha extraída por via úmida e farinha integral) foram desenvolvidos por Araújo (2008). Este estudo abrangeu a capacidade dos derivados obtidos de formar filmes com características específicas em função da composição centesimal da matéria-prima inicial. Em geral, os filmes obtidos a partir de farinha por extração úmida e farinha integral, apresentaram uma coloração amarelada e permeabilidade ao vapor de água moderada como consequência da falta de homogeneidade na distribuição de partículas ou fibras presentes na matriz polimérica. Quanto às propriedades mecânicas, os filmes de farinha por extração úmida apresentaram-se mais resistentes enquanto os de farinha integral foram mais flexíveis. De maneira geral, os filmes obtidos a partir das duas farinhas mostraram-se pouco solúveis na espessura de 80 µm. Neste estudo, também foi apresentada a otimização das condições de processo para elaboração de filmes a partir desta fonte.

Dias *et al.* (2010) desenvolveram filmes biodegradáveis a base de farinha de arroz, comparando as propriedades destes filmes com as de filmes produzidos a partir do amido da mesma fonte, empregando glicerol ou sorbitol como plastificante. Ambos tipos de filmes (farinha e amido) 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. Filmes com sorbitol foram menos permeáveis ao vapor de água e mais rígidos do que os filmes plastificados com glicerol.

Andrade-Mahecha (2009) elaborou filmes de farinha obtidos a partir de rizomas de biri cultivados no sudeste do Brasil. Os filmes de farinha apresentaram maior flexibilidade em termos de elongação, maior permeabilidade ao vapor de água, menor resistência mecânica e rigidez quando comparados com os filmes de amido de biri. Este comportamento está associado a um maior grau de plastificação da matriz polimérica dos biofilmes de farinha, a qual foi favorecida pelo conteúdo de umidade final e pelas interações resultantes entre as moléculas de fibra, proteína e lipídios presentes em maior proporção nestes biofilmes. Em relação às propriedades ópticas, os filmes de farinha apresentaram cor amarelada, enquanto que os filmes de amido apresentaram-se mais claros e menos opacos.

1.4. Referências Bibliográficas

- AGGARWAL, B.B.; A. KUMAR & A.C. BHARTI. Anticancer potencial of curcumin: preclinical and clinical studies. *Anticancer Res*, v.23, p. 363-398, 2003.
- AHYLLON-MEIXUEIRO F.; C. Vaca-Garcia; F. Silvestre. Biodegradable films from isolate of sunflower (*Helianthus annuus*) proteins, *J. Agric. Food Chem.*, v.48, p. 3032–3036, 2000.
- ARAUJO, PATRÍCIA CECÍLIA. Desenvolvimento de filmes biodegradáveis a partir de derivados de grão de quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) da variedade “Real”. 2008. p. 303. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.
- ARAÚJO, C.A.C.; Alegrio, L.V.; GOMES, D.C.F.; LIMA, M.E.F.; GOMES-CADOSO, L.; LEON L.L. *Mem. Inst.Oswaldo Cruz*, v.94, p. 791-794,1999.
- ARORA, R.B.; BASU, N.; KAPOOR, M.K.; JAIN, A.P. Anti-inflammatory studies on *Curcuma longa* L. (turmeric). *Indian Journal of Medical Research*, v. 59, p. 1.289 - 1.291, 1971.
- ARVANITOYANNIS, I.; NAKAYAMA, A.; & AIBA, S. Edible films made from hydroxypropyl starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.105–119, 1998.
- ARVANITOYANNIS, I.; PSOMIADOU, E.; & NAKAYAMA, A. Edible films made from sodium caseinate, starches, sugar or glycerol. Part 1. *Carbohydrate Polymers*, v.31, p.179–192, 1996.
- ARVANITOYANNIS, I.; BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible films made from sodium caseinate and soluble starch blends. *Food Chemistry*, v.62, n.3, p 333-342, 1998.
- ARVANITOYANNIS, I., BILIADERIS, C.G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, v.38, p.47-58, 1999.
- ANDRADE, M.; TAPIA-BLACIDO, D; MENEGALLI, F. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, p. 449-458, 2009.
- AZEREDO,H.M.C.;MATTOSO,L.H.C.;WOOD,F.;WILLIAMS,T.G.;AVENBUSTILL OS,R.J.;McHUGH,T.H.Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers.*Journal of Food Science*,v.74,n.5,p.31-35,2009.

- BABU, K.G.D.; SHANMUGAM, V.; RAVINDRANATH, S.D.; JOSHI, V.P. 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, p. 191-196, 2007.
- BAMDAD, F., GOLI, A.H; KADIVAR, M. Preparation and characterization of proteinous fil from lentil (*Lens culinaris*): Edible film from lentil (*Lens culinaris*). *Food Research International*, Barking, Inglaterra, GB, v.39, p. 106-111, 2006.
- BERTAN, L. C. Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e beu branco. 2003. p. 157. Dissertação (Mestre em Alimentos e Nutrição) – Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- BODMEIER, R.; PAERATAKUL, O. Plasticizer uptake by aqueous colloidal polymer dispersions used for the coating of solid dosage forms. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 152, n.1, p. 17-26, 1997.
- BRAGA, M.E.M.; LEAL, P.F.; CARVALHO, J.E.; MEIRELES, M.A.A. 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, 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, p. 340-346, 2006.
- BRAVIN, B.; PERESSINI, D.; SENSIDONI, A. Influence of emulsifier type and content on functional properties of polysaccharide lipid-based edible films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 52, n. 21, p. 6448-6455, 2004.
- BROADHURST, L. Email forwarded by Jim Duke. Comments on turmeric article for Hergalgram. Email dated August, 26, 1997.
- CECÍLIO FILHO, A.B.; de SOUZA, R.J.; BRAZ, L.T.; TAVARES, M. Cúrcuma: Planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. *Ciência Rural*, v. 30, n.1, p.171-175, 2000.
- CHARLES, V.; CHARLES, S.X. The use and efficacy of *Azadirachta indica* ADR (Neem) and *Curcuma longa* (Turmeric) in scabies. *Tropical and Geographical Medicine*, v.3, p.178-81, 1991.

- CHOI, W.S.; HAN, J.H. Films-forming mechanism and heat denaturation effects on the physical and chemical properties of pea-protein-isolate edible Films. *Food Engineering and Physical Properties*, v.67, n.4, p. 1399-1406, 2002.
- CIACCO, C. F.; CRUZ, R. Fabricação de amido e sua utilização. São Paulo, Secretaria da Indústria, Comércio, Ciência e Tecnologia (*Série Tecnologia Agroindustrial*, 07), p.152, 1982.
- COUGHLAN, K, SHAW; N.B., KERRY, J.F.; KERRY, J.P. Combined Effects of Proteins and Polysaccharides on Physical Properties of Whey Protein Concentrate-based Edible Films. *Journal of Food Science*, v.69, p. 271-275, 2004.
- COLLA, E.; DO AMARAL SOBRAL, P.J.; and CECÍLIA MENEGALLI F., 2006, *Amaranthus cruentus* Flour Edible Films: Influence of Stearic Acid Addition, Plasticizer Concentration, and Emulsion Stirring Speed on Water Vapor Permeability and Mechanical Properties, *Agric. Food Chem.* v. 54, p. 6645–6653.
- CUQ, B.; GONTARD, N.'GUILBERT, S. Thermoplastic properties of fish myofibrillar protein: application to biopackaging fabrication. *Polymer*, v.38, n.10, p. 2399-2405, 1997.
- DIAS,A.B.; MULLER,C.M.O.; LAROTONDA,F.D.S.; LAURINDO,J. Biodegradable films based on rice starch and rice flour. *Journal of Cereal Science* , v.51,p.213-219, 2010
- DOI, Y.; & FUKUDA, K. (Eds.).Biodegradable plastics and polymers. Amsterdam: Elsevier. p. 479–497., 1994.
- FANG, Y.; TUNG, M. A.; BRITT, I.J.; YADA, S.; DALGLEISH, D. G. Tensile and barrier properties of edible films made from whey proteins. *Food Engineering and Physical Properties*, v. 67, n.1, p. 188-193, 2000.
- FIESP- Análise de Mercado Setor Transformador de Plásticos, 2009.
- FORSELL, P.; LAHTINEN, R.; LAHELIN, M; MYLLARINEN, P. Oxygen permeability of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymer*, v. 47, p. 125-129, 2002.
- FREUND, R.P.; WASHAW, J.C.; MAGGION, M. Natural color for use in foods. *Cereal Foods World*, v. 33, n. 7, p. 553 - 556, 1988.
- GARCÍA, 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. 941-947, 2000.

- GARCÍA, M.A.; PINOTTI, A., MARTINO, M.; and ZARITZKY N, Characterization of Composite Hydrocolloid Films, *Carbohydr. Polym.* p. 339–345, 2004.
- GRINBERG, V. Y.; & TOLSTOGUZOV, V. B. Thermodynamic incompatibility of proteins and polysaccharides in solutions. *Food Hydrocolloids*, v.11, p.145–158, 1997.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids - water-vapor permeability and other physical-properties. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 29, n.1, p. 39-50, 1994.
- GOVINDARAJAN, V. S. Turmeric-Chemistry, technology, and quality. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, v. 12, p. 199-301, 1980.
- GUILBERT, S.; BIQUET, B. Películas y envolturas comestibles. In: BUREAU, G.; MULTON, J. L. *Embalaje de los alimentos de gran consumo*. Zaragoza (España): Editorial Acribia S. A, p.331-371,1995.
- GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In: Food Packaging and Preservation, New York, Edr. M. Mathlouthi, Elsevier Applied Science Publishers, Ch 19, p. 371-394, 1986.
- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, v.49, p.425-437, 2002.
- HERTWIG, I.F. von. Plantas aromáticas e medicinais. São Paulo: Icone,. Curcuma: p. 254-65,1986.
- HOOVER, R.; VASANTHAN, T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. *Journal of Food Biochemistry*, n.17, p. 303-325, 1994.
- IBGE, Estatísticas Agrícolas Gerais do IBGE, 2001. Disponível em: <<http://www.boletimpecuario.com.br/frame.php?i=est-ibge-h.htm>> Acesso em 22 de julho de 2012.
- JAGANNATH, J.H.; NANJAPPA, C.; DAS GUPTA, D.K.; & BAWA A. S. Mechanical and barrier properties of edible starch–protein-based films. *Journal of Applied Polymer Science*. Issue 1, v. 88, p. 64–71, 2003.
- KAYA, S.; KAYA A. Microwave drying effects on properties of whey protein isolate edible films. *Journal of Food Engineering*, v.43, n.2, p. 91-96, 2000.

- KISO Y, SUZUKI Y, WATANBE N, *et al.* Antihepatotoxic principles of *Curcuma longa* rhizomes. *Planta Med.* p.49-185, 1983.
- KROCHTA, J.M.; DEMULDER-JOHNSTON, L.C. Edible and biodegradable polymer films: Challenges and opportunities. *Food Technology*, v. 51, n.2, p. 61-74, 1997.
- LEONEL, M.; Sarmento, S.B.S.; Cereda, M.P. New starches for food industry: *Curcuma longa* and *Curcuma zedoaria*. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, p. 385-388, 2003.
- LU, D. R.; XIAO, C. M.; & XU, S. J. Starch-based 613 completely biodegradable polymer materials. *Express Polymer Letters*, n.6, p. 366–375, 2009.
- LUTOMSKI, J.; KEDZIA, B.; DEBSKA, W. Effect of an alcohol extract and active ingredients from turmeric on bacteria and fungi. *Planta Medica*, v. 26, n. 1, p. 9, 1974.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, v.56, p.129-135, 2004.
- MAIA, N.B. A cúrcuma como corante. In: SEMINÁRIO DE CORANTES NATURAIS, Campinas, 1991. Resumos. Campinas, ITAL, 1991, p.65.
- MCHUGH, T.H.; KROCHTA, J.M. Sorbitol vs glicerol plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.42, n.4, p.841-845, 1994.
- MCHUGH T.H. Protein-lipid interactions in edible films and coatings. *Nahrung*, v.44, n.3, p.148-151, 2000.
- MILAN, D.R. Cúrcuma, produção e utilização como ingrediente na indústria de alimentos. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, v. 1, n. 1, p. 248 - 249, 1992.
- MYLLARINEN, P.; PARTANEN, R.; SEPPALA, J. and FORSSELL, P., Effect of glycerol on behaviour of amylose and amylopectin films. *Carbohydrate Polymers*, v. 50, p. 355-361, 2002.
- MONTERREY, E.S.; SOBRAL, P.J.do.A. Caracterização de propriedades mecânicas e óticas de biofilmes a base de proteínas miofibrilares de tilápia do nilo usando uma metodologia de superfície-resposta. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, Campinas/SP, v.19, n. 2, 1999.

- MOKREJS, M.; MASEK, T.; VOPALENSKY, V.; HLUBUCEK, P.; DELBOS, P.; and POSPISEKO, M. Iresite--a tool for the examination of viral and cellular internal ribosome entry sites. *Nucleic Acids Res*, v. 38, p. 131-136, 2009.
- OLIVEIRA, V.P.; GHIRALDINI, J.E.; SACRAMENTO, C.K. O cultivo de plantas produtoras de corantes. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, Vitória da Conquista, v. 1, n. 1, p. 232 - 237, 1992.
- PEREIRA, A.S.; STRINGHETA, P.C. Considerações sobre a cultura e processamento do açafrão. *Horticultura Brasileira*, Brasília, v. 16, n. 2, p. 102 -105, 1998.
- PIPER J.; MILLIS J.M.; SEAMAN D.S. Portal vein thrombosis and stenosis in pediatric liver transplantation. *Transplantation*; v. 62, p.748-754, 1997.
- PISANO, PAGNAN G., DETTORI M. A., COSSU S., CAFFA I., SASSU L., EMIONITE L., D. FABBRI, CILLI M., PATORINO F., PALIMIERI G., DELOGU G., PONZONI M., ROZZO C. Research Enhanced anti-tumor activity of a new curcumin-related compound against melanoma and neuroblastoma cells *et al.* *Molecular Cancer*, p. 9-137, 2010.
- RAMPRASAD, C.; SIRSI, M. Studies in Indian plants (*Curcuma longa* L.). – Antibacterial activity of curcumin and the essential oil. *Journal of the Scientific Research Institute*, n. 15, p. 239 - 242, 1994.
- RHIM, J-W. “Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films”. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, v.37, p. 323-330, 2004.
- RICKARD, J.E.; ASAOKA, M.; BLANSHARD, J.M.V. The physicochemical properties of cassava starch. *Tropical Science*, v. 31, p. 189-207, 1991.
- RUSIG, O.; MARTINS, M.C. Efeito da temperatura, do pH e da luz sobre extratos de oleorresina de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) e curcumina. *Revista Brasileira de Corantes Naturais*, Viçosa, v. 1, n. 1, p. 158-64.1992.
- SAMBAIAH, K.; RATANKUMAR, S.; KAMANNA, V.S.; SATYARANAYANA, M.N.; RAO, M.V.L. Influence of turmeric and curcumin on growth, blood constituents and serum enzymes in rats. *Journal of Food Science and Technology*, v. 19, p. 187, 1982.
- 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.

- SELVAM R.; SUBRAMANIAN L.; GAYATHRI R.; ANGAYARKANNI. A atividade antioxidante de açafrão (*Curcuma longa* L.). *Jornal de Etnofarmacologia* p.2-59, 1995.
- SHELLHAMMER, T.H.; KROCHTA, J.M. Edible coatings and film barriers. In: LIPID TECHNOLOGIES AND APPLICATIONS. *New York: Marcel Dekker*, p. 453-479, 1997.
- SOBRAL, P.J. A; FARAH,T.G.; HABITANTE, A.M.B; MONTERREY-QUINTERO, E. Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v.39 n.3, p. 255-262, 2004.
- SOTHORNVIT, R.; PITAK, N. Oxygen permeability and mechanical properties of banana films. *Food Research International*, v.40, n.3, p.365-370, 2007.
- SOUZA, C.R.A. *Cúrcuma: caracterização, extração e estabilidade*. Belo Horizonte: UFMG - Faculdade de Farmácia. p.79, 1993.
- STONER G.D.; MUKHTAR H. Polyphenols as cancer chemopreventive agent. *J. Cell Biochem.* v. 22, p.169-180, 1995.
- SPICE BOARD ÍNDIA. 2008. Disponível em:<www.indiaspice.org> Acesso em 18 de junho de 2012.
- SRIMAL, R.C. Turmeric: a brief review of medical properties. *Fitoterapia* v. 68, n. 6, p. 483-493, 1997.
- SU, H.C.F.; ROBERT, H.; JILANE, G. Isolation and characterization of insect repellents from turmeric. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 30, p. 290 - 292,1982.
- SUBBA RAO, D.; CHANDRASEKHARA, N.; SATYANARAYANA, M.N.; SRINIVASAN, M. Effect of curcumin in serum and liver cholesterol levels in rats. *Journal of Nutrition*, v. 100, p. 1.307 - 1.310, 1970.
- TALJA, R.A.; PEHKONEN, K.; JOUPPILA, K.; ROOS, Y.H. (2007). Physical properties of protein-carbohydrate sheets produced by twin-screw extruder. Bangkok, Thailand. p. 17, 2007.
- TAPIA-BLACIDO; D.; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C.; SOBRAL, P.J.A.; AÑÓN, M.C. 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, p. E293-E300, 2007.

- TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P.J.A.; MENEGALLI, F. C. Potential of 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, p. 1185-1193, 2010.
- TÁPIA-BLÁCIDO, D.R. Filmes à base de derivados do amaranto para uso em alimentos. 2006. p.351. (Doutorado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P.J.; and MENEGALLI F.C. Development and Characterization of Biofilms Based on Amaranth Flour (*Amaranthus caudatus*), *J. Food Eng.* v. 67. p.215–223, 2005.
- THARAHATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in food Science & Technology*, v. 14, p. 71-78, 2003.
- VASŤKOVA, I.; ALEXY, P.; BUGAJ, P.; NAHALKOVA, A.; FERANC, J.; & Mlynsky ,T. Biodegradable polymer packaging materials based on polycaprolactone, starch and polyhydroxybutyrate. *Acta Chimica Slovaca*, v.1, n.1, p. 301–308, 2008.
- VIASAN, A.C.; NIRMALAMENON, A.; MADHUSUDHANA RAO, J.; NARAYANAN, C.S.; MATHEWS, A.G. Chemical analysis of some cultivars of *Curcuma longa* Linn. *Journal of Food Science*, v. 26, n. 5, p. 293 - 295, 1989.
- YANG, L.; PAULSON, A. T. Effects of lipids or mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film, *Food Technology*, v.33, p.571-578, 2000.

2. PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, TÉRMICAS E
FUNCIONAIS DO FARELO DE CÚRCUMA
(*Cúrcuma longa L*)

Resumo

Neste capítulo apresenta-se o processo de extração do pigmento com dois tipos de solvente (etanol:isopropanol e metanol:acetona) e a partir do resíduo desta extração foi feito um processo de moagem e peneiragem na tentativa de isolar o amido presente. Embora o isolamento do amido não tenha obtido sucesso, este processo permitiu obter diferentes frações que passaram por caracterização físico-química e microestrutural juntamente com a cúrcuma in natura e com a torta de cúrcuma obtida da extração de pigmento. A caracterização físico-química consistiu na análise de composição centesimal (teores de umidade, proteínas, cinzas e lipídeos), também foi determinado o teor de amilose, e o teor do material lignocelulósico: celulose, hemicelulose e lignina. Também foram realizadas análises por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia do infravermelho (FTIR). O pigmento extraído passou por análise da atividade antioxidante pelo método DPPH e análise da presença de curcuminóides pelo HPLC.

2.1. Materiais e métodos

2.1.1. Matéria-prima

Os rizomas de cúrcuma foram fornecidos secos pela empresa Flores e Ervas (Campinas), transportados a Ribeirão Preto e armazenados em refrigeração. Todas as soluções foram preparadas com água deionizada.

2.1.2. Extração do corante de cúrcuma

A extração da curcumina foi realizada com o objetivo de simular o processo feito industrialmente, do qual se obtém o resíduo. Os rizomas de cúrcuma foram triturados e peneirados utilizando um conjunto de peneiras de 35 e 45 mesh (500µm e 355µm de diâmetro, respectivamente). O material peneirado foi armazenado em sacos herméticos em geladeira a 5°C. A extração de corante foi realizada em um extrator Soxhlet (Marconi) utilizando os solventes, etanol: isopropanol (1:1) e metanol:acetona (1:1) para avaliação do seu efeito no rendimento do pigmento obtido e na torta. O pigmento extraído foi armazenado em frasco âmbar a 5°C. A torta foi seca a 35°C em refrigeração.

2.1.3. Obtenção das frações de farelo de cúrcuma

As frações de farelo de cúrcuma foram obtidas por moagem úmida, pois inicialmente o objetivo foi extrair o amido, porém foi observado que após várias moagens e peneiragens, o material extraído não era amido puro, assim a partir deste processo foram obtidas diferentes frações de farelo de cúrcuma que em seguida, foram caracterizadas. Esta técnica consistiu na moagem da torta, que foi obtida na extração do pigmento de cúrcuma utilizando os dois tipos de solventes. Assim, foram realizadas a moagem em meio neutro (água deionizada) utilizando um liquidificador da marca Oster. Em seguida, o material foi peneirado em peneira de aço inoxidável de abertura 177 μm de diâmetro (80 mesh). O resíduo que ficou retido na peneira foi processado quatro vezes e em seguida peneirado sucessivamente utilizando-se peneiras com aberturas de 74 e 53 μm de diâmetro (200 e 270 mesh, respectivamente). Na tentativa de obtenção do amido de cúrcuma, a fração líquida foi centrifugada a 4500 x g durante 20 minutos. Posteriormente, secou-se em estufa de convecção forçada (35 °C/55% UR x 24h). Como houve um baixo rendimento de fração centrifugada no meio neutro, houve a tentativa da extração do amido em meio alcalino, devido ao efeito de rompimento das fibras que este meio causa, possibilitando uma maior liberação dos grânulos de amido. Assim, a torta obtida nesta extração foi moída em meio alcalino utilizando solução 0,25% de NaOH e em seguida foi neutralizada com HCl, porém além de não ter sido obtido um maior rendimento de fração centrifugada, o material seco apresentou uma coloração mais escura. Portanto, optou-se por realizar a extração com água destilada para não prejudicar a aparência dos filmes.

O material retido nas peneiras foi peneirado a seco em peneiras de 80 (F1), 200 (F2), 270 (F3) e 400 (F4) mesh para melhor a caracterização do farelo de cúrcuma. A fração centrifugada (F5) obtida na tentativa de extração de amido também foi seca e caracterizada. As frações foram conservadas em frascos de vidro escuros e armazenados a 5 °C até o uso.

2.1.4 Caracterização da matéria-prima

2.1.4.1 Composição centesimal

As análises de composição centesimal foram realizadas em triplicata. A umidade da cúrcuma foi determinada de acordo com o método oficial da AOAC (1997). As amostras foram dessecadas em estufa a 105 °C durante 24 horas. O teor de cinzas foi determinado segundo a técnica 923.03 da AOAC (1997). O teor de amilose foi determinado pelo método colorimétrico do iodo simplificado, de acordo com a metodologia proposta por Juliano (1971), adaptada por Martinez & Cuevas (1989). O teor de lipídeos foi determinado segundo o método de Bligh e Dyer (1959), que consiste em tratar a amostra com uma mistura de clorofórmio e metanol para a extração do lipídeo. A determinação do teor de proteínas foi obtida através da Metodologia Kjeldahl segundo a técnica 926.86 da AOAC (2005). Foi usado um fator de conversão de 6,25 para expressar os resultados em % de proteína.

2.1.4.2 Determinação de holocelulose, celulose e lignina

As análises de teor de holocelulose, celulose e lignina foram realizadas em triplicata.

Determinação de holocelulose

A holocelulose corresponde à fração de celulose e hemicelulose juntas. Este procedimento foi realizado seguindo o método descrito na norma TAPPI T19 om-54, porém com algumas modificações para obtenção de melhores resultados.

Pesou-se 3 amostras de 3g de amostra seca, moída e passada em peneira de aço inoxidável de 80 mesh, e em seguida foram colocadas em erlénmeyers de 250 mL. Adicionou-se 120,0 mL de água destilada, 1,0 mL de ácido acético glacial (Acros) e 2,5 g de clorito de sódio (J.T. Baker). Cobriram-se os recipientes com erlénmeyers de 150 mL e aqueceu-se a mistura à temperatura de 70°C. Após 1 hora, adicionou-se 1,0 mL de ácido acético glacial e 2,5 g de clorito de sódio. Repetiu-se o procedimento. Ao final de 3 horas a mistura foi resfriada para temperatura abaixo de 10°C. A mistura foi centrifugada a 7 rpm e durante 20 minutos. O sobrenadante foi descartado e o precipitado foi lavado até a solução se apresentar incolor e com pH igual ao da água utilizada (pH próximo de 7). Em seguida lavou-se com três porções de metanol (Vetec)

e secou-se em placas do tipo Petri previamente pesadas em estufa a 50°C. As placas foram transferidas para o dessecador até resfriamento e pesou-se. A porcentagem de holocelulose foi obtida pela Equação 2.1.

$$\% \text{ holocelulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad [2.1]$$

Sendo: % holocelulose = porcentagem do teor de holocelulose;

m_1 = massa (g) de holocelulose.

m_2 = massa (g) de amostra seca

Determinação do Teor de Celulose

Esta análise foi realizada com o material resultante da determinação do teor de holocelulose. Colocou-se 1,0 g de amostra obtida na determinação de holocelulose e 15,0 mL de hidróxido de potássio (Quimis) a 24% em um béquer de 100 mL. Após 15 horas sob agitação, filtrou-se a mistura em funil de vidro sinterizado previamente limpo, seco e tarado, lavando o precipitado com água até a neutralidade. Em seguida lavou-se com ácido acético glacial 1% e por último com etanol (Ecibra) em excesso. Secou-se a celulose obtida à temperatura ambiente por 48 horas e em estufa a 105°C por 30 minutos. Transferiu-se a celulose para o dessecador e pesou-se após ter esfriado. Determinou-se o teor de celulose pela Equação 2.2.

$$\% \text{ Celulose} = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad [2.2]$$

sendo: %Celulose = porcentagem do teor de celulose;

m_1 = massa (g) de celulose seca;

m_2 = massa (g) de holocelulose seca.

O teor de hemicelulose foi calcula pela Equação 2.3.

$$\% \text{ holocelulose} = \% \text{ hemicelulose} + \% \text{ celulose} \quad [2.3]$$

Determinação do teor de lignina Klason

A lignina de Klason foi determinada segundo a norma TAPPI T 222 om-22 (2002c). Com 0,300 g de amostra seca adicionou-se 3,0 mL de H₂SO₄ 72% e manteve-se sob agitação (T =30 °C). Em seguida transferiu-se a solução para um erlénmeyer de 150 mL e adicionou-se 84, 0 mL de água. Em seguida, o erlénmeyer foi fechado e colocado em estufa a 120 ° C por 1 hora e, após resfriamento sob água corrente, 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 à 105 °C até peso constante, calculou-se a porcentagem de lignina insolúvel em ácido (Lignina Klason). A alíquota de 2,00 mL do filtrado foi diluída 25,00 mL em balão volumétrico e o foi medida a absorbância na absorbância na região do ultravioleta foi registrado em 215 e 280 nm utilizando uma solução de H₂SO₄ 0,024 mol.L⁻¹ como referência.

A concentração de lignina solúvel no ácido foi calculada pela Equação 2.4.

$$C_1 = 4,53 \frac{(A_{215} - A_{280})}{299,1} \quad [2.4]$$

Sendo: C₁: concentração de lignina em g/L na solução diluída;

A₂₁₅ valor de absorbância a 215 nm;

A₂₈₀ valor de absorbância a 280 nm.

2.1.4.3 Análise antioxidante do pigmento e da presença de curcuminóides

A análise qualitativa antioxidante do pigmento extraído com etanol:isopropanol foi realizada pelo método DPPH que é baseado na captura do radical DPPH (2,2-difenil-1-picril-hidrazil) por antioxidantes, e que é observado pelo descoramento de uma solução composta pelo radical estável, de cor violeta. O resultado positivo é observado pela formação de halos brancos nas cromatoplasas, que contém as amostras. As cromatoplasas, com as amostras e os padrões (Quercitina e Rutina), foram nebulizadas com solução de DPPH e em seguida secas ao ar.

Para analisar a presença de curcuminóides responsáveis pelo caráter antioxidante do pigmento, utilizou-se a análise por HPLC (Shimadzu). As condições no equipamento foram as seguintes (MARINS, J. T. *et al*, 2012):

- Coluna: C-18 (250 x 4.6 mm) – diâmetro da partícula 5µm, 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 µL
- Fluxo: 1,0 mL/min
- Pressão: 152 kgf/cm²
- 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

2.1.4.4 Microestrutura da matéria-prima

As amostras secas de cúrcuma in natura, torta de cúrcuma da extração com etanol:isopropanol e metanol:acetona, assim como o amido e as frações de farelo obtidas destes materiais foram colocadas em suportes de alumínio e cobertas com ouro por meio de pulverização catódica (Sputter Coater, SCD050) para melhorar a condutividade. Empregou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura marca ZEISS modelo EVO-50, sob voltagem de aceleração de 20 kV para a análise das amostras.

2.1.4.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro ABB-Bomem, modelo MB-series com transformada de Fourier. As análises foram realizadas nas seguintes condições: região de 4000 a 400 cm⁻¹ com resolução de 2 cm⁻¹ com 20 varreduras. O software utilizado foi WinBomem Easy.

2.1.4.6 Difração de raios-X

A cúrcuma in natura, da torta obtida nas extrações utilizando os solventes etanol:isopropanol e metanol:acetona, assim como as frações de farelo foram fixadas em suporte de alumínio e analisadas à temperatura ambiente, utilizando-se um Difratorômetro

de raios-X marca Siemens (modelo D5005), 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° .

2.1.4.7 Análise estatística dos resultados

Foi realizado o teste de Tukey para comparar a composição dos diferentes materiais produzidos a partir dos resíduos obtidos na extração de corante utilizando os dois tipos de solventes. A análise estatística foi feita utilizando-se o programa Statistica 6.0: *Basic Statistics and Tables*. Foram comparadas as médias das propriedades entre a torta e as frações obtidas para cada tipo de solvente (etanol:isopropanol ou metanol:acetona) e entre as tortas e os farelos comparando os dois tipos de solventes.

2.2 Resultados e Discussões

Quando comparado à extração de corante utilizando os dois tipos de mistura de solvente, foi observado que o rendimento de pigmento foi menor utilizando etanol:isopropanol (1:1) (11,27%), enquanto que o uso de metanol:acetona (1:1) permitiu obter um rendimento de 15,10%. A torta obtida nestas extrações foi moída em meio alcalino utilizando solução 0,25% de NaOH e meio neutro utilizando água destilada. O produto obtido em meio alcalino foi muito escuro (Figura 2.1d). A escolha do meio alcalino foi devido à ação desta base na ruptura das fibras e assim consequente liberação do amido, porém não houve diferença entre este meio e o neutro em relação à obtenção de amido. Portanto, optou-se por realizar a extração com água destilada para não prejudicar a aparência dos filmes.

Figura 2.1. Materiais obtidos do rizoma de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) (a) cúrcuma in natura, (b) torta da extração de pigmento com etanol:isopropanol (1:1), (c) torta da extração de pigmento com metanol:acetona (1:1) , (d) fração obtida em meio alcalino (NaOH 0,25%).

Nota-se que visivelmente a extração tanto com o solvente etanol:propanol (1:1) quanto com metanol:isopropanol (1:1) não conseguiram separar todo o pigmento de cúrcuma apresentando ainda coloração amarelada.

2.2.1. Composição centesimal das matérias-primas

Os resultados da composição centesimal da cúrcuma in natura, da torta obtida na extração do pigmento e das frações de farelo extraídos da torta são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Composição centesimal da cúrcuma in natura, das tortas obtidas da extração do pigmento com etanol:isopropanol e metanol:acetona, frações de farelos obtidas das tortas e as frações centrifugadas obtidas das torta (g/100 g bs)

Amostras		Cinzas (%)	Lipídeos (%)	Amilose (%)	Umidade (%) *	Proteínas (%)
Cúrcuma in natura		11,97 ±0,43	6,87± 0,03	49,38±0,02	8,87±1,03	11,04±0,02
Extração com Etanol isopropanol	Torta	11,51±0,14 ^{aA}	1,35±0,03 ^{aA}	36,98±0,01 ^{aA}	5,44±0,09 ^{aA}	9,33±0,01 ^{aA}
	FE1	2,54±0,09 ^{bA}	0,68±0,01 ^{bA}	46,93±0,03 ^{bA}	7,52±0,28 ^{aA}	8,56±0,11 ^{bA}
	FE2	5,80±0,26 ^{cA}	0,88±0,02 ^{aA}	38,51±0,01 ^{cA}	7,73±0,42 ^{aA}	9,25±0,11 ^{cA}
	FE3	5,40±0,06 ^{cA}	0,72±0,01 ^{cA}	25,03±0,02 ^{dA}	6,93±0,35 ^{bA}	9,14±0,09 ^{aA}
	FE4	10,22±0,20 ^{dA}	1,12±0,03 ^{dA}	21,00±0,01 ^{cA}	6,49±0,24 ^{a,cA}	8,28±0,25 ^{bA}
	FE5	11,97±0,09 ^{cA}	4,10±0,10 ^{cA}	19,76±0,01 ^{FA}	6,48±0,25 ^{cA}	10,60±0,02 ^{aA}
Extração com Metanol acetona	Torta	10,24±0,18 ^{aA}	1,31±0,07 ^{aA}	40,17±0,01 ^{aB}	4,46 ± 0,19 ^{aB}	9,97±0,25 ^{aB}
	FM1	2,65±0,14 ^{bB}	0,64±0,02 ^{bA}	36,47±0,04 ^{bB}	9,14±0,64 ^{bB}	8,60±0,11 ^{bA}
	FM2	1,68±0,31 ^{bB}	0,52±0,09 ^{b,cB}	32,48±0,09 ^{cB}	8,08±0,21 ^{cA}	8,30 ±0,12 ^{b,cB}
	FM3	2,76±0,08 ^{bB}	0,48±0,03 ^{cB}	23,47±0,01 ^{dB}	8,09±0,21 ^{cB}	8,38±0,14 ^{bB}
	FM4	3,36±0,06 ^{cB}	0,90±0,05 ^{dB}	22,00±0,02 ^{cB}	9,29±0,01 ^{bB}	7,79±0,20 ^{cA}
	FM5	10,86±0,05 ^{dB}	2,77±0,08 ^{cB}	19,25±0,01 ^{FB}	6,94±0,14 ^{dB}	9,98±0,25 ^{aB}

*expresso em base úmida. F1 (80 mesh), F2 (200 mesh), F3 (270 mesh) e F4 (400 mesh). A fração F5 é o material centrifugado. FE (farelo obtido da extração com etanol:isopropanol) e FM (farelo obtido da extração com metanol:acetona).

a,b,c, d, e, f: letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre a torta e as frações obtidas para cada tipo de solvente (etanol:isopropanol ou metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p<0,05$. A, B: letras maiúsculas diferentes representam diferença significativas entre as tortas e os farelos comparando os tipos de solvente (etanol:isopropanol e metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p<0,05$).

O teste de Tukey foi realizado para comparação de médias das propriedades entre os materiais obtidos a partir do resíduo da extração de corante de cúrcuma utilizando etanol:isopropanol. Para o teste de cinzas nota-se que entre a torta e as frações de farelo obtidas a partir da extração com etanol:isopropanol houve diferença significativa ($p < 0,05$), indicando que os processos de moagem e peneiragem permitiram obter diferentes materiais com teores de cinza diferenciados, porém entre a fração FE2 e FE3 não houve diferença significativa no teor de cinzas ($p > 0,05$). Para o teste de lipídeo, nota-se que houve diferença significativa entre as amostras analisadas, exceto entre a torta (etanol:isopropanol) e a fração FE2. Para o teste de amilose, todas as amostras (torta, FE1, FE2, FE3, FE4 e FE5) apresentaram diferenças significativas, portanto, os processos de moagem úmida e peneiragem estão afetando estas amostras em relação ao teor de amilose. Segundo a Tabela 2.1, as frações de maior tamanho de partícula (FE1 e FE2) apresentaram maior teor de amilose, pois, o grânulo de amido está ficando retido em estruturas maiores como fibras, proteínas e lipídeos. Para a umidade, há uma semelhança entre as amostras torta, FE1, FE2 e FE4, e semelhança entre FE4 e FE5. A amostra FE3 apresentou diferença significativa em relação a todas as amostras para o parâmetro umidade. Nota-se que a umidade vai diminuindo conforme o tamanho do grânulo, pois há a presença de maiores interações hidrofóbicas e menores sítios ativos para interações com água por meio de pontes de hidrogênio. Em relação a proteínas, a torta e as frações FE3 e FE5 apresentaram semelhança e se diferenciaram significativamente das amostras FE1 e FE4 que apresentaram semelhança entre si, já a FE2 se diferenciou de todas as demais amostras. Os materiais com maior conteúdo de proteínas e lipídios, como FE4 e FE5, apresentam mais grupos hidrofóbicos, diminuindo assim sua capacidade de retenção de água, tendo então menor valor de umidade.

O teste de Tukey foi realizado também para comparação de médias das propriedades entre a torta e as frações obtidas pela extração com metanol:acetona. Para o teste de cinzas nota-se que entre a torta e as frações de farelo obtidas a partir da extração com metanol:acetona houve diferença significativa, indicando que os processos de moagem e peneiragem produziram materiais com diferentes teores de cinza. Por outro lado, pode ser observado que a amostra centrifugada (FM5) apresentou maior teor de cinzas do que as outras frações de farelo. As frações FM2 e FM4 não apresentaram diferença significativa no teor de cinza ($p > 0,05$). Para o teste de amilose, todas as

amostras (torta, FM1, FM2, FM3, FM4 e FM5) apresentaram diferenças significativas, portanto os processos de moagem úmida e peneiragem estão afetando estas amostras em relação ao teor de amilose. Nota-se que o teor de amilose diminui à medida que diminui a granulometria do material produzido. Para a umidade, há diferença significativa entre as amostras torta, FM1, FM2 e FM5, semelhança entre FM2 e FM3 e entre FM1 e FM4. Nota-se para o parâmetro umidade que conforme vai diminuindo o tamanho de partícula há a presença de maiores interações hidrofóbicas e, menores sítios ativos para interações com água por meio de pontes de hidrogênio. Em relação às proteínas, observa-se na Tabela 2.1 que a torta de cúrcuma e a amostra centrifugada (FM5) apresentaram maior teor de proteínas do que as amostras FM1, FM2, FM3 e FM4.

Comparando os materiais produzidos a partir do resíduo da extração de corante com etanol:isopropanol e metanol:acetona, observa-se na Tabela 2.1 que as tortas obtidas com os dois tipos de solvente apresentaram diferença significativa apenas no teor de amilose, umidade e proteínas ($p < 0,05$). O teor de amilose foi maior na torta da extração com metanol:acetona. Entretanto, as frações de farelo obtidos a partir da torta com os dois tipos de solvente apresentaram diferença significativa nos teores de cinzas, lipídeos, amilose, umidade e proteínas segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$). Em geral, pode-se dizer que as frações de farelo obtidas a partir da torta da extração com etanol:isopropanol apresentaram maior teor de cinzas, amilose, lipídeo e proteína, e menor teor de umidade.

2.2.2 Teores de hemicelulose, celulose e lignina das frações de farelo de cúrcuma

Na Tabela 2.2 são apresentados os teores de hemicelulose, celulose, lignina solúvel e lignina não solúvel da cúrcuma in natura, da torta e das frações de farelo de cúrcuma.

Tabela 2.2. Teores de hemicelulose, celulose e lignina das frações de farelo de cúrcuma (g/100 g bs).

Amostras		Hemicelulose (%)	Celulose (%)	Lignina Solúvel (%)	Lignina não solúvel (%)
Cúrcuma in natura		31,78±0,21	20,89±1,92	0,0022±0,0003	5,24±0,87
Extração com Etanol: isopropanol	Torta	40,29±0,35 ^{aA}	8,95±0,06 ^{aA}	0,0012±0,0001 ^{aA}	4,69±1,04 ^{aA}
	FE1	46,67±3,95 ^{bA}	13,22±4,93 ^{aA}	0,0020±0,0002 ^{aA}	8,37±0,46 ^{bA}
	FE2	39,29±1,09 ^{aA}	21,83±3,01 ^{bA}	0,0017±0,0008 ^{aA}	2,69±0,47 ^{aA}
	FE3	36,95±5,32 ^{aA}	12,14±3,21 ^{aA}	0,0023±0,0001 ^{aA}	2,59±0,37 ^{aA}
	FE4	37,32±2,13 ^{aA}	20,23±1,92 ^{cA}	0,0015±0,0007 ^{aA}	10,12±0,50 ^{bA}
	FE5	40,90±3,08 ^{aA}	10,77±0,93 ^{aA}	0,0025±0,0004 ^{aA}	9,49±1,49 ^{bA}
Extração com Metanol : acetona	Torta	42,08±2,56 ^{aA}	8,13±0,62 ^{a,cA}	0,0026±0,0005 ^{aB}	5,78±0,64 ^{a,bA}
	FM1	55,95±2,31 ^{bB}	11,83±2,48 ^{aA}	0,0025±0,0002 ^{a,dB}	7,35±0,82 ^{bA}
	FM2	64,47±2,25 ^{cB}	2,87±1,38 ^{b,cB}	0,0011±0,0004 ^{bA}	9,20±2,06 ^{b,cB}
	FM3	56,45±6,77 ^{dB}	5,89±1,43 ^{bB}	0,0020±0,0005 ^{a,bA}	6,01±0,40 ^{bB}
	FM4	41,59±0,24 ^{aB}	17,13±1,22 ^{cA}	0,0015±0,0003 ^{b,eA}	9,56±0,46 ^{b,dA}
	FM5	47,07±4,41 ^{aA}	11,84±1,01 ^{aA}	0,0045±0,0002 ^{cB}	12,43±2,10 ^{c,dA}

*expresso em base úmida. F1 (80 mesh), F2 (200 mesh), F3 (270 mesh) e F4 (400 mesh). A fração F5 é o material centrifugado. FE (farelo obtido da extração com etanol:isopropanol) e FM (farelo obtido da extração com metanol:acetona).

a, b, c, d, e: letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre a torta e as frações obtidas para cada tipo de solvente (etanol:isopropanol ou metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p < 0,05$. A,B: letras maiúsculas diferentes representam diferença significativas entre as tortas e os farelos comparando os tipos de solvente (etanol:isopropanol e metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p < 0,05$.

Segundo a Tabela 2.2, para o teor de hemicelulose dos produtos obtidos da extração com etanol:isopropanol, apenas a torta e FE1 apresentaram diferença significativa pelo teste de Tukey ($p < 0,05$). As frações FE2, FE3, FE4, FE5 não apresentaram diferença significativa no teor de hemicelulose ($p > 0,05$). O maior teor de

hemicelulose foi para a amostra FE1, pois as fibras formaram aglomerados que ficaram retidos na peneira de maior granulometria. A torta da extração com etanol:isopropanol e os farelos FE2 e FE4 apresentaram diferença significativa com relação ao teor de celulose, sendo este valor maior para a fração FE2 (200 mesh). Em relação à lignina solúvel não há diferença significativa para as amostras torta, FE1, FE2, FE3, FE4 e FE5, aparentemente o processo de peneiramento e moagem não afetou o teor de lignina das frações. Entretanto, o teor de lignina não solúvel foi maior para as amostras FE1, FE4 e FE5 quando comparado com a torta, FE2 e FE3. Pode-se dizer que não há uma relação diretamente proporcional entre os conteúdos de hemicelulose, celulose e teores de lignina em função ao tamanho de partícula, isto é com as frações de torta de cúrcuma. Considerando a soma percentual das fibras, a fração FE1 é a que apresenta maior teor de fibras, com cerca de 70% o que ocorre é que na presença de fibras, há a presença de aglomerados neste material, que forma partículas de maior tamanho, ficando retidas na peneira de maior granulometria (80 mesh).

Para os materiais obtidos da extração com metanol:acetona, existe diferença significativa no teor de hemicelulose entre a torta, FM1, FM2 e FM3 segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$). A amostra FM2 apresentou o maior teor de hemicelulose. Para a celulose não há diferença significativa entre torta, FM1 e FM5 e estas amostras se diferenciam significativamente das frações torta, FM3 e FM4. Os processos de moagem e peneiramento não afetaram as frações em relação ao teor de celulose, assim como ocorreu nas frações FE. Por outro lado, a fração FM5 apresentou maior teor de lignina solúvel do que as outras amostras. Esta fração também apresentou maior teor de lignina não solúvel, entretanto a fração FM1 (80 mesh) apresentou menor teor de lignina não solúvel. Ao parecer, a lignina passou pelas peneiras e ficou mais concentrada na fração centrifugada.

Comparando as tortas pelo teste de Tukey, não há diferença significativa entre as tortas obtidas das extrações com etanol:isopropanol (TE) e metanol: acetona (TM) em relação aos teores de hemicelulose, celulose e lignina não solúvel, porém há diferença entre o teor de lignina solúvel, pois o solvente afetou devido a diferença de polaridade entre eles. A amostra TE obteve menor teor de lignina solúvel que TM, pois parte da lignina solúvel pode ter sido lixiviada para as demais frações ou pode ter sido solubilizada com o solvente para junto do pigmento extraído.

As frações FM tiveram maior conteúdo de hemicelulose do que as frações FE. As tortas obtidas nas extrações com etanol:isopropanol e metanol:acetona apresentaram pouca diferença nos teores de celulose, hemicelulose e lignina solúvel e insolúvel. Portanto, pode-se verificar que ambos os materiais apresentam diferentes comportamentos na presença da água, pois as frações foram obtidas por moagem com água destilada.

2.2.3 Análise antioxidante do pigmento e da presença de curcuminóides

Na análise qualitativa da atividade antioxidante do pigmento de cúrcuma obtido por extração Soxhlet com etanol:isopropanol, notou-se o caráter antioxidante da cúrcuma, pois houve o descoloramento da solução composta pelo radical estável, como pode ser observado na Figura 2.2, em que a primeira “faixa” corresponde ao pigmento da cúrcuma e as outras são de rutina e quercetina, respectivamente, usadas como padrões para a análise.

Figura 2.2. Análise da atividade antioxidante.

Através do HPLC foi identificado os curcuminóides presentes no pigmento extraído. Na Figura 2.3 está apresentado o cromatograma do pigmento obtido da extração com solvente etanol:isopropanol (1:1) em que observam-se três picos: um pico de alta intensidade em 20 minutos de retenção, que corresponderia à curcumina, um segundo pico a 19 minutos correspondente à desmetoxicurcumina, e um terceiro pico a 17,7 minutos correspondente à bisdesmetoxicurcumina, conforme relatado por TANACA *et al.* (2008).

Figura 2.3. Cromatograma por HPLC do extrato de cúrcuma em solução etanol:propanol.

Lee & Choung (2011) relataram que os valores de comprimento de onda de absorção máxima em metanol na região do ultravioleta para os curcuminóides foram: 423 nm para a curcumina, 420 nm para a demetoxicurcumina e 418 nm para a bisdemetoxicurcumina. No cromatograma obtido para o extrato de cúrcuma obtido neste trabalho, o comprimento de onda de máxima absorção para a curcumina foi de 426 nm, para a demetoxicurcumina 422 nm e para a bisdemetoxicurcumina 417 nm (Figura 2.4).

Spectrum at time 17,72 min.

Spectrum at time 19,08 min.

Spectrum at time 20,09 min.

Figura 2.4. Banda de absorção da (a) bisdemetoxicurcumin, (b) demetoxicurcumin, (c) curcumin obtidas por HPLC.

2.2.4 Microestrutura dos materiais extraídos

Nas Figuras 2.5 a 2.7 apresentam-se as micrografias da cúrcuma, da fibra de cúrcuma in natura, da torta de cúrcuma (extração com etanol:isopropanol e extração com metanol:acetona), das frações de farelo e do material centrifugado.

Figura 2.5. MEV da (a) cúrcuma in natura e da (b) fibra da cúrcuma a 1500x.

A micrografia apresentada na Figura 2.5 permitiu verificar claramente a presença das fibras, porém os grânulos de amido são mais difíceis de serem observados devido à cúrcuma não ter passado por nenhum processo de moagem.

As micrografias apresentadas na Figura 2.6 mostram que a moagem e a extração do pigmento causou uma mudança na estrutura da cúrcuma. Assim, observa-se a presença de grânulos de amido, que ficam retidos nas estruturas maiores formadas possivelmente por membranas fibrosas. As estruturas apresentadas nas micrografias das tortas apresentam-se mais abertas quando comparadas com a cúrcuma in natura (Figura 2.5a).

Figura 2.6. MEV da torta obtida na extração de pigmento com (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona a 1500 x.

Figura 2.7. MEV das frações de farelo (1) F1, (2) F2, (3) F3 e (4) F4 e (5) F5 a 3000x. (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.

Comparando as micrografias apresentadas na Figura 2.7 observa-se que conforme diminui o diâmetro da peneira, as frações de farelo contêm grânulos de amido mais soltos (indicados pela seta), podendo-se verificar que a maioria destes grânulos possui formato oval elipsóide. Também se observa diferença na estrutura dos farelos em função do solvente usado na extração de pigmento. Quando foi utilizado metanol:acetona (Figura 2.6 b), estruturas menos fechadas foram obtidas, mesmo assim os grânulos de amido encontram-se aglomerados, isto justificaria o baixo rendimento obtido no processo de extração de amido, pois estes aglomerados apresentam maior tamanho de partícula ficando retidos nas peneiras de 80 (F1) e 200 mesh (F2).

Por outro lado, as micrografias obtidas para as frações centrifugadas mostram que este material apresenta outras estruturas além dos grânulos de amido (Figura 2.7). Estas estruturas estariam interagindo com os grânulos de amido, impedindo que estes fiquem soltos. Assim, este produto não pode ser considerado como um material puro. Isto pode ser verificado com a composição centesimal da fração centrifugada (F5) mostrada na Tabela 2.1, na qual observa-se que este material tem um importante teor de proteínas, lipídeos e material lignocelulósico, que estariam dificultando a extração do amido, pois impedem a entrada de água durante o processo de extração por moagem úmida.

2.2.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Na Figura 2.8 estão apresentados os espectros obtidos na região de infravermelho da cúrcuma in natura, das tortas de cúrcuma obtida depois da extração de corante com etanol:isopropanol e metanol:acetona, das frações da torta de cúrcuma de ambas extrações (etanol:isopropanol e metanol:acetona).

Figura 2.8. Espectros de FTIR das amostras de torta de cúrcuma que passou por extração com etanol:isopropanol (A) e torta que passou por extração com metanol:acetona(B) e cúrcuma in natura (C).

Figura 2.9. Espectros de FTIR das frações de farelo (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.

Figura 2.10. Espectros de FTIR dos sólidos centrifugados (F5) extraídos das tortas que passou por extração de pigmento com etanol:isopropanol (A) e com metanol:acetona (B).

Os espectros mostrados nas Figuras 2.9 e 2.10 mostram bandas típicas dos grupos funcionais presentes em materiais lignocelulósicos. A absorção em 3332 cm^{-1} corresponde à deformação axial dos grupos-OH, também reportada por Zhao e Liu (2010) para lignina obtida do caule de plantas nativas da América do Sul. A banda observada a 2919 cm^{-1} é originária da deformação simétrica e assimétrica de ligações C-H da cadeia alifática, também reportada a 2925 cm^{-1} para bagaço de cana (BILBA e OUENSANGA, 1996), e a 2912 cm^{-1} para fibras de Curauá (TOMCZAK *et al.*, 2007). Esta banda também tem sido atribuída ao estiramento de ligações C-H dos grupos metila ou metileno presentes em hemicelulosas e ligninas, obtidas a partir de resíduos agrícolas (ALRIOLS *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2011). A banda observada em 1632 cm^{-1} tem sido associada à deformação C=C do anel de benzeno característico de lignina, também observado por Bilba e Ouensanga (1996) em bagaço de cana, mas também tem sido reportada por outros autores como banda carboxila associada à celulose (TOMCZAK *et al.*, 2007). As bandas observadas a 1513 cm^{-1} são características das vibrações do anel aromático da lignina como tem sido reportado por vários autores

(BILBA e OUENSANGA, 1996; TOMCZAK *et al.*, 2007; ALRIOLS *et al.*, 2009; ZHAO e LIU, 2010; SUN *et al.*, 2011). O ombro observado em 1368 cm^{-1} pode ser atribuído á flexão C-H simétrica da celulose (SUN *et al.*, 2011), entretanto, outros autores atribuem esta banda aos grupos hidroxila fenólicos da lignina (ALRIOLS *et al.*, 2009; ZHAO e LIU, 2010). O pequeno ombro observado a 1202 cm^{-1} é característico da presença de celulose na amostra como reportado por Jin *et al.* (2009).

A banda em 1149 cm^{-1} e o pequeno ombro observado a 1071 cm^{-1} foram atribuídos às vibrações das deformações C-H e C-O como reportado por Ren *et al.* (2008) para hemiceluloses obtidas a partir de bagaço de cana. O pico observado a 1018 cm^{-1} corresponde aos carboidratos e atribui-se essas bandas ao estiramento da ligação C-O. A banda em 840 cm^{-1} é característica dos grupos C-H de aromáticos presentes na lignina.

2.2.6 Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da cúrcuma in natura e da torta de cúrcuma obtida na extração de pigmento com etanol:isopropanol e metanol:acetona é mostrada na Figura 2.11, das frações de farelo obtidas das duas tortas na Figura 2.12 e da fração centrifugada (F5) na Figura 2.13.

Figura 2.11. Difratograma de raios-X para comparação entre os materiais obtidos após a extração do pigmento.

Figura 2.12. Difratomogramas de raios-X das frações de farelo (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.

Figura 2.13. Difratomograma de raios-X da amostra F5 proveniente da torta que passou por extração de pigmento com etanol: isopropanol (FE) e com metanol:acetona(FM).

Os difratogramas de raios-X apresentados nas Figuras 2.12 e 2.13 mostraram cinco picos, um mais acentuado por volta de 17° e os picos menores por volta de 5°,

15°, 22° e 24° nas amostras das frações de farelo F1 a F5, indicando que o amido presente neste material é do tipo-B. Este padrão é típico para amidos de tubérculos e raízes, como o biri (HOOVER, 2001; SHUJUN *et al.*, 2007), pois é caracterizado por um pequeno pico em 5,61°, um pico mais acentuado em 17° e dois em 22° e 24°. O amido de cúrcuma se assemelha ao amido de inhame e ao amido de *C. edulis* por possuírem padrão de difração de raios-X tipo-B, em contraste com a mandioca, batata-doce e aráceas, que exibem padrão tipo-A (KARIM; NORZIAH; SEOW, 2000; SHI *et al.*, 1998).

A partir dos difratogramas de raios X obtidos para os materiais extraídos foram calculados os índices de cristalinidade, que representam a razão entre a área do pico de difração e a área total de difração. Os índices de cristalinidade estão apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Cristalinidade (%) dos materiais extraídos do resíduo da extração de pigmento de cúrcuma.

Amostra	Cristalinidade (%)
FE1	26,37
FE2	24,25
FE3	20,45
FE4	28,51
FE5	24,81
FM1	33,32
FM2	57,36
FM3	34,65
FM4	30,49
FM5	25,49

FE = farelo obtido da extração com etanol:isopropanol. FM = farelo obtido extração com metanol:acetona

Os índices de cristalinidade das frações FM foram maiores do que as frações FE indicando que estruturas mais ordenadas estão presentes nestes materiais. Isto foi concordante com os teores de amilose obtidos para as frações FM, os quais foram menores do que os correspondentes para as frações FE, principalmente para as frações F1, F2 e F3. Segundo Cheetham & Thao (1998), o grau de cristalinidade do amido diminui com o aumento no teor de amilose, ou seja, o conteúdo de amilose é importante

em quase todas as propriedades do amido, pois um baixo teor de amilose leva a um aumento da cristalinidade relativa do amido, devido à reduzidas regiões amorfas dentro do grânulo. (TUKOMANE *et al.*, 2007). Porém, é preciso considerar a contribuição na cristalinidade advinda de outras estruturas.

O material trabalhado apresenta também na sua composição, as fibras celulósicas que apresentam ordenamento tridimensional com diferentes graus de perfeição. Em um modelo simplificado de duas fases, a estrutura supramolecular de um polímero é considerada como um sistema de fases cristalinas (ordenada) e amorfas (desordenada) (MARTIN, 2011; MALDAS & KOKTA, 1991 e TOMAZ, BITTENCOURT, SABINO & KONDO, 1994). Segundo Sao *et al.*(1994), as propriedades mecânicas dos materiais lignocelulósicos são fortemente dependentes do índice de cristalinidade dos mesmos. Apesar das interferências das regiões amorfas da celulose e do amido, pode-se observar, a presença dos picos referentes aos planos cristalográficos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ) ao longo da fibra: 22,4°; 15,2° e 34,4°. Os resultados de raios-X apresentam os picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, em que se pode observar que a reflexão por volta de 22° é a mais intensa em todas as amostras analisadas. As amostras de cúrcuma apresentam lignina, hemicelulose e celulose, sendo que a lignina e a hemicelulose são macromoléculas amorfas, e as moléculas de celulose são orientadas aleatoriamente tendo a tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Assim, à medida que a densidade de empacotamento da celulose aumenta, regiões cristalinas são formadas (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 pela sua estrutura com regiões cristalinas. Porém em relação ao índice, não se pode concluir que haja uma relação direta entre a composição centesimal e o índice de cristalinidade, pois a matriz polimérica pode ter um predomínio de domínios amorfos do amido, devido à estrutura cristalina da fibra ser destruída pela moagem (PIMENTEL *et al.*, 2007), sendo então o índice de cristalinidade resultado desses domínios amorfos e cristalinos pertencentes a mista composição presente.

2.3 Conclusão

As tortas obtidas da extração do pigmento de cúrcuma apresentaram diferença significativa segundo o teste de Tukey ($p < 0.05$) nas suas composições devido o efeito do solvente utilizado. Com a análise da composição centesimal pode-se dizer que os materiais recuperados da torta de cúrcuma apresentam uma composição mista de amido, material lignocelulósico, proteínas e lipídeos, inclusive a fração centrifugada que tinha por objetivo ser amido puro. Baseado na análise de microestrutura por MEV notou-se que o amido forma aglomerados e interage com a proteína, lipídeos e material lignocelulósico presentes na cúrcuma dificultando a sua total extração da torta. Com a análise por infravermelho foi possível determinar os grupos funcionais destes compostos. Os materiais recuperados a partir da torta de cúrcuma apresentaram diferentes índices de cristalinidade confirmando uma diferença na estrutura entre estes materiais. Baseado na rica composição do farelo de cúrcuma conclui-se que este material tem potencial para ser usado como matéria prima para a elaboração de filmes biodegradáveis.

2.5 Referências Bibliográficas

- AOAC. Official methods of analysis of the Association Analytical Chemists. 18.ed. Gaithersburg, Maryland, 2005.
- AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC International. 16th ed. Washington: Association of Official Analytical Chemists, 1997.
- ALRIOLS, M. G.; TEJADO, A.; BLANCO, M.; MONDRAGON, I.; LABIDI, J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. *Chemical Engineering Journal*, v.148, p. 106–114, 2009.
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.38, p.61-73, 1996.
- BLIGH, E. G; DYER, W. J. a rapid method of total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.* v.37, p. 911-917, 1959.

- CHEETHAM N.W.H., & TAO L. The effects of amylose content on amylose molecular size and on the average chain length of amylopectin in maize starches. *Carbohydrate. Polymer*, v.33, p.251–261, 1997.
- HOOVER, R.; VASANTHAN, T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. *Journal of Food Biochemistry*, v.17, p.303-325, 1994.
- JULIANO, B. O. A simplified assay for milled-rice amylose. *Cereal Science today*, v.16, p.334-340, 1971.
- JIN, A. X.; REN, J. L.; PENG, F.; XU, F.; ZHOU, G. Y.; SUN, R. C.; KENNEDY, J. F. Comparative characterization of degraded and non-degradative hemicelluloses from barley straw and maize stems: Composition, structure, and thermal properties. *Carbohydrate Polymers*, v.78, p.609–619, 2009.
- KARIM, A.; NORZIAH, M. H.; SEOW, C. C. *Methods for the study of starch retrogradation*. *Food Chemistry*, Whiteknights, v. 71, n. 1, p. 9-36, 2000.
- LEE, J. H.; CHOUNG, M., G. Determination of curcuminoid colouring principles in commercial foods by HPLC. *Food Chemistry*, n.124, p. 1217 – 1222, 2011.
- MARINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan – based films. *Food Hydrocolloids* v.27. p. 220 – 227, 2012.
- MALDAS, D.; B. V. KOKTA. Surface modification of wood fibers using maleic anhydride and isocyanate as coating components and their performance in polystyrene composites. *J. Adhesion Sci. Technol.* v. 5, n.9, p. 727-740, 1991.
- MARTIN, A. R. - "Caracterização e Modificação de Fibras de Sisal por Plasma a Frio Visando Aplicação em Compósitos Poliméricos". Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2001.
- MARTÍNEZ, C.; CUEVAS, F. Evaluación de la calidad culinaria y molinaria del arroz. *Guia de estudo*, p. 75, 1989.
- PIMENTEL, T.A.P.F.; DURÃES, J.A.; DRUMMOND, A.L.; SCHLEMMER, D.; FALCÃO, R. e SALES, J.A. Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch, *Journal Materials Science*, v. 42, p. 7530-7536, 2007.

- REN, J.L.; SUN, R.C.G.; PENG, F. Carboxymethylation of hemicelluloses isolated from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, p. 786-793, 2008.
- ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A.; & ROWELL, J. K. - "Paper and Composites from Agro-Based Resources", *Lewis Publishers*, New York, 1997.
- SAO, K. P.; SAMANTARAY, B. K. & BHATTACHEJEE, S. - *J. Appl. Polym. Sci.*, v.52, p.1687, 1994.
- SHI, Y. C. et al. Molecular structure of a low-amylopectin starch and other high-amylose maize starches. *Journal of Cereal Science*, v. 27, p. 289-299, 1998.
- 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, p.207-211, 2005.
- SU, H.C.F.; ROBERT, H.; JILANE, G. Isolation and characterization of insect repellents from turmeric. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, v. 30, p. 290 - 292, 1982.
- SILVA,R.HARAGUCHI,S.K.;MUNIZ,E.C.;RUBIRA,A.F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e compósitos. *Química Nova*, v.32, n.3, p.661-671,2009.
- SUN, R.; HUGHES, S. Fractional extraction and physico-chemical characterization of hemicellulose and cellulose from sugar beet pulp. *Carbohydrate Polymers*, v.36, p.293-299. 1998.
- TANACA, K., KUBA, Y., SASAKI, T., HIWATASHI, F., KOMATSU, K. Quantitation of Curcuminoids in Curcuma Rhizome by Near-infrared Spectroscopic Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 56. p. 8787 – 8792, 2008.
- TAPPI STANDARD. –“ Method T19 o-54”, TAPPI Test Methods, 1991.
- TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III – Morphology and properties of Brazilian Curauá fibers. *Composites: Part A*, v.38, p. 2227–2236, 2007.
- TOMAZ, R. M. A. G.; BITTENCOURT; E.; SABINO, N. P.; KONDO, J. I. Determinação dos índices de cristalinidade de Fibras celulósicas. *Bragantia*, Campinas v.53 p. 121, 1994.

- TUKOMANE T.; LEERAPONGNUN P.; SHOBSNGOB S.; VARAVINIT S.
Preparation and Characterization of Annealed- Enzymatically Hydrolyzed Tapioca
Starch and the Utilization in Tableting. *Starch/Stärke*. v. 59, p. 33-45, 2007.
- 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, p. 284–291, 2010.

3. ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE DIFERENTES FRAÇÕES DE FARELO DE CÚRCUMA

Resumo

O farelo de cúrcuma apresenta uma composição mista de amido, proteínas e fibras, como foi mostrado no Capítulo II, dessa forma se trata de um material promissor para a elaboração de filmes biodegradáveis. Assim, neste capítulo será abordada a avaliação da capacidade filmogênica das frações de farelo obtidas a partir do resíduo da extração de corante de cúrcuma. Para isto, inicialmente foi necessário estudar uma nova metodologia para a elaboração destes filmes, pois as metodologias usadas por outros autores para filmes de amido, proteína e farinhas não tiveram sucesso com o nosso material. Em seguida, os filmes foram caracterizados em função de suas propriedades mecânicas, de barreira, solubilidade, óptica e microestrutura. Análises de FTIR, difração de raios X e análise da atividade antioxidante pelos métodos DPPH e HPLC também foram realizadas nos filmes de frações de farelo de cúrcuma.

3.1 Materiais e métodos

3.1.1 Matérias-primas

As frações de farelo de cúrcuma foram obtidas pelo processo descrito no Capítulo II. O glicerol utilizado foi da marca Sigma-Aldrich e todas as soluções foram elaboradas com água deionizada.

3.1.2 Metodologia de elaboração dos filmes de cúrcuma

Inicialmente, foi utilizada a metodologia de Tapia-Blácido *et al.* (2005) para a elaboração de filmes a partir das frações de farelo, porém não foi efetiva para este tipo de material. Portanto, foi preciso determinar uma nova metodologia para a elaboração dos filmes de farelo de cúrcuma. Após vários testes realizados foi observado que o material deveria ser aquecido por um período maior, visto que o amido presente não estava na sua forma pura, e sim preso entre proteínas, lipídeos e material fibroso, precisando romper essa estrutura para gelatinizar. Os filmes foram elaborados por *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992). Inicialmente foi preparada uma suspensão de farelo 5% (p/p) em água deionizada, e homogeneizada por 30 minutos utilizando um agitador magnético (IKA® C-MAG HS7-Marconi). Em seguida, a suspensão foi aquecida a 85°C por 4 horas, aplicando-se ciclos de homogeneização cada

hora por 2 minutos a 12000 rpm em Ultra-Turrax (Dispersor Extratur[®], QUIMIS). Após as 4 horas de aquecimento, adicionou-se o plastificante (glicerol: 22 g/ 100 g de farelo) e aqueceu-se por mais 20 minutos. Em seguida, a solução passou pelo ultrassom por 20 minutos para a retirada de bolhas. Posteriormente, adicionou-se a solução nas placas de acrílico ou teflon mantendo a gramatura de 0,15 g/m² e foi iniciado o período de secagem durante 7 h em estufa com circulação forçada (Q314M, QUIMIS[®]) a 35°C. Os filmes secos foram cortados em moldes e acondicionados em atmosfera a 58% UR (solução saturada de NaBr) e temperatura ambiente. A espessura dos filmes pré-condicionados (58% UR, 25°C) foi avaliada através da espessura média resultante de 10 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro digital Zaas- Precision de ponta plana (com resolução de 1 µm).

3.1.3 Caracterização dos filmes de farelo de cúrcuma

3.1.3.1 Caracterização mecânica, umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água.

Umidade

A umidade dos filmes foi determinada segundo a técnica da ASTM D644-94 (ASTM, 1994). As amostras foram colocadas em pesa filtros e levadas à estufa a 105°C por 24 horas. A umidade dos filmes foi calculada a partir da Equação 3.1.

$$Umidade(\%) = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) 100 \quad [3.1]$$

Sendo:

m_f = massa da amostra seca em g;

m_i = massa da amostra inicial em g (b.s).

Solubilidade em água

A solubilidade foi medida segundo a metodologia proposta por Gontard *et al.* (1992). Três discos de cada amostra de filme, com 2 cm de diâmetro, previamente pesadas, foram imersos em 50 mL de água contendo azida sódica (0,02% p/v), a 25°C, e mantidos por 24 horas, sob agitação esporádica, 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 971.09 da AOAC (1995). A solubilidade foi calculada conforme a Equação 3.2:

Sendo:

$$Solubilidade(\%) = \left(1 - \frac{m_f}{m_i}\right) \times 100 \quad [3.2]$$

Sendo:

m_f = massa da amostra seca em g;

m_i = massa da amostra inicial em g (b.s).

Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

A permeabilidade foi determinada segundo o método padrão modificado ASTM E 96-80 (ASTM, 1989). 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), em ambiente climatizado a 25°C. Os suportes de alumínio foram colocados dentro de dessecadores contendo água destilada (100% UR, $P = 3,167$ kPa a 25°C), com ambiente equilibrado durante 48 horas antes da análise. A massa do sistema (suporte + filme) foi determinada em balança semi-analítica (Sartorius-BL210S) em intervalos de 1 hora durante 7 horas. As determinações foram realizadas em triplicata.

Figura 3.1. Esquema do meio utilizado para determinar a permeabilidade ao vapor de água (PVA).

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (PVA) foi calculada utilizando a Equação 3.3. A relação w/t foi calculada por regressão linear dos pontos experimentais de ganho de massa (g) da célula de medida em função do tempo para a zona de estado estacionário ($r^2 = 0,98$); A é a área exposta ao filme ($907,46 \text{ mm}^2$), δ é a espessura do filme e ΔP é a diferença de pressão entre os dois lados do filme (kPa).

$$PVA = \frac{w \cdot \delta}{t \cdot A \cdot \Delta P} \quad (\text{g} \cdot \text{mm} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{kPa}^{-1}) \quad [3.3]$$

Opacidade dos filmes

A opacidade foi determinada segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil Miniscan XE (Hunterlab). O método consistiu na determinação da opacidade do biofilme sobreposto a um fundo negro (Opn) e sobreposto a um fundo branco (Opb). A opacidade foi obtida pela razão entre esses dois valores, de acordo com a Equação 3.4. Esse valor foi determinado automaticamente no micro-computador, pelo programa Universal Software 3.2. A opacidade assim medida (entre 0 e 100%) apresenta escala arbitrária (SOBRAL, 1999).

$$Op = \frac{Opn}{Opb} \times 100 \quad [3.4]$$

Testes mecânicos

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 triplicatas. A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM D 882-95 (ASTM, 1995). Os filmes foram cortados segundo a Figura 3.2, foram submetidos à tração com velocidade de $1,0 \text{ mm/s}$, 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 e proporciona a medida da rigidez do filme.

Figura 3.2. Esquema do corpo de prova para teste de tração.

3.1.3.2 *Análise estatística dos resultados*

A análise estatística das propriedades mecânicas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes foram realizadas utilizando-se o programa Statistica 6.0: *Basic Statistics and Tables*. O teste de Tukey ($p < 0,05$) foi utilizado para realizar a comparação das médias das propriedades entre os filmes feitos com frações de diferentes granulometrias e advindas de tortas que passaram por extração de pigmento com etanol:isopropanol e metanol:acetona.

3.1.3.3. *Análise da atividade antioxidante dos filmes*

Preparação da amostra para análise da atividade antioxidante

Pesou-se aproximadamente 100 mg de filme 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. Foram utilizadas duas técnicas para quantificar a atividade antioxidante dos filmes: DPPH e HPLC.

DPPH - Análise de radicais livres

A atividade antioxidante dos filmes biodegradáveis foram medidas usando o radical estável 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH).

Após a preparação da amostra, separou-se 500 μL de sobrenadante em outro recipiente e adicionou-se 2 mL de solução metanólica do radical estável 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH) 0,06 mM. A mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente e protegida da luz.

O DPPH remanescente foi determinado por absorbância a 517 nm usando espectrofotômetro HP Hewlett Packard 8453 acoplado a um microcomputador HP Vectra XA 51166. O controle usado foi 500 µL de solução metanólica de DPPH (0,06 mM) sem a presença do filme e para o branco utilizou-se apenas metanol.

A atividade antioxidante dos filmes foi calculada de acordo com a Equação 3.5 e expressa em porcentagem de atividade antioxidante (%AA) (MARINS, J. T. *et al*, 2012):

$$\%AA = 100x \left(1 - \frac{A_{amostra}}{A_{controle}}\right) \quad [3.5]$$

Onde:

AA = atividade antioxidante;

$A_{amostra}$ = absorbância da solução contendo a amostra;

$A_{controle}$ = absorbância da solução de DPPH sem adição do filme.

Figura 3.3. Reação do radical DPPH, à esquerda, de cor violeta, à direita produto da reação, de cor branca.

Análise por HPLC

As amostras dos filmes das frações de farelo de cúrcuma também foram analisadas por HPLC para quantificar a atividade antioxidante. Inicialmente passaram pelo mesmo processo de extração com metanol utilizado no método de determinação por DPPH.

Utilizaram-se as seguintes condições no equipamento durante a análise (MARINS, J. T. *et al*, 2012):

- Coluna: C-18 (250 x 4.6 mm) – diâmetro da partícula 5µm, 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: SPD-10ADVP
- Loop: 20 µL
- Fluxo: 1,0 mL/min
- Pressão: 152 kgf/cm²
- Bomba Shimadzu LC-10AVP
- Fase móvel = 45% acetonitrila: 55% solução aquosa 1% de ácido acético
- Gradiente : 0 – 12 min 45% Acetonitrila
 13 – 32 minutos 45% - 100% Acetonitrila
 33 – 40 minutos 100% Acetonitrila

3.1.3.4. Microestrutura dos filmes

Os filmes foram condicionados em dessecadores com sílica gel por sete dias para a retirada da umidade. 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.

Os filmes também foram analisados por Microscópio Óptico marca ZEISS modelo Axiovert 25, com lente de aumento de 5x. Acoplada ao microscópio, uma câmera fotográfica digital capturava as imagens observadas no microscópio. O “Software Microsoft Office Picture” foi utilizado para aumentar o tamanho e melhorar a visualização das micrografias dos filmes de farelo de cúrcuma. Para realçar as estruturas presentes nos filmes utilizaram-se corantes que são substâncias químicas que ao entrarem em contato com as estruturas celulares, coloreem determinados compostos para evidenciá-las e não passarem despercebidas. Os corantes utilizados foram:

Lugol

Iodo 0,75 g, Iodeto de potássio 3,75 g e água destilada 250,00 mL. Indicado para amido produz uma coloração preto-azulada ou marrom-escura.

Safranina

Safranina 0,5 g, Etanol 50% 50,0 mL. Cora paredes lignificadas.

Vermelho Congo

Vermelho congo 1,00 g, água destilada (até completar) 100,00 mL. Cora paredes celulósicas. O corante deve ser dissolvido em água aquecida.

3.2.3.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

As análises espectroscópicas na região do infravermelho das amostras foram realizadas em um espectrofotômetro ABB-Bomem, modelo MB-series com transformada de Fourier. As análises foram realizadas nas seguintes condições: região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} com 20 varreduras. O software utilizado foi WinBomem Easy.

3.1.3.6. Difração de raios-X

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 (modelo D5005), 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 2 θ variando de 2° a 50°.

3.1.3.7. Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições de fase dos filmes otimizados de farelo de cúrcuma foram determinadas por análise calorimétrica de varredura, utilizando um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) acoplado a um acessório de refrigeração crioscópica. As amostra foram condicionadas em solução saturada de NaBr por 48 h, foram pesadas em balança analítica e colocadas em cápsulas de alumínio. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 10°C/min, entre -150 a 150°C, em ambiente inerte (45 mL/min de N_2). Foi utilizado, para referência, uma cápsula vazia, e o equipamento foi calibrado com amostra de índium ($T_m = 156,6^\circ\text{C}$ e $\Delta H_m = 28,71 \text{ J/g}$) (TA Instruments). Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do software *Universal Analyser TA Software*. Considerou-se a temperatura de transição vítrea (T_g) como o ponto de inflexão, que é causada pela descontinuidade do calor específico da amostra. A temperatura de transição sol-gel (T_m) foi tomada como a

temperatura onde ocorreu o pico endotérmico, isto é, temperatura máxima de fusão. A entalpia de transição (ΔH_m) sol-gel da amostra foi calculada como a área do pico endotérmico observado (SOBRAL *et al.*, 2002).

3.2. Resultados e discussões

A elaboração dos filmes pela metodologia de Tapia-Blacido (2005) a partir das diferentes frações de farelo de cúrcuma (80 (F1), 200 (F2), 270 (F3) e 400 mesh (F4)) e do material centrifugado (F5), demonstrou que o tempo e a temperatura utilizada não eram suficientes para promover a gelatinização do amido. Os materiais não formaram filmes (Figura 3.4). O amido presente nessas frações não se apresenta na sua forma pura, pois está preso entre lipídeos, proteínas entre outros compostos, como foi demonstrado no Capítulo II. Assim, uma maior temperatura por um intervalo de tempo maior, permitiu o rompimento dessas estruturas e a gelatinização do amido.

Figura 3.4. Filme de farelo obtido com a metodologia de Tapia-Blacido *et al.* (2005).

Em testes preliminares foi observado que intervalos maiores de tratamento térmico (4 h) produziam uma solução com maior viscosidade revelando a formação do gel nestas condições, mas também foram requeridas várias homogeneizações a 12000 rpm x 2 min em intervalos de 1 h. Para isto foi utilizado um Ultra-turrax marca Quimis, o qual ajudou a dispersar as partículas e possibilitou a formação de uma matriz filmogênica. Dessa forma foi obtida a metodologia para elaborar estes filmes.

Os filmes elaborados com as frações de maior tamanho de partícula (F1, 80 mesh, ~177 μm de diâmetro) não formaram uma matriz filmogênica devido ao maior teor de hemicelulose e lignina nesta fração. Portanto, esta fração não foi utilizada para elaborar os filmes, pois acredita ser necessário um tratamento prévio para deslignificar o material e diminuir o tamanho das fibras. Este material pode ter potencial para a produção de nanofibras. Por outro lado, a fração de 400 mesh (F4) formou filmes muito

opacos e com textura parecida ao papel, sendo, portanto de difícil manuseio para realizar a caracterização. Assim, os filmes foram elaborados a partir das frações 200 (F2) e 270 mesh (F3) e também foram elaborados filmes a partir da fração centrifugada (F5) para cada tipo de solvente. Todos os filmes foram plastificados adicionando 22 g de glicerol/100 g de sólidos. Na Figura 3.5 apresentam-se moldes dos filmes obtidos com a nova metodologia desenvolvida para este material.

Figura 3.5. Fotos de moldes de filme à base de farelo de cúrcuma.

3.2.1 Caracterização dos filmes

Os filmes elaborados foram caracterizados em função das suas propriedades mecânicas, solubilidade, opacidade, permeabilidade ao vapor de água e microestrutura por MEV.

Propriedades mecânicas

Na Tabela 3.1 estão apresentados os valores de tensão na ruptura, alongação na ruptura, Módulo de Young, assim como a espessura dos filmes elaborados a partir das frações de farelo obtidos da torta com etanol:isopropanol (FE) e com metanol:acetona (FM). O teste de Tukey foi realizado para os filmes com frações de diferentes granulometrias e advindo de tortas obtidas de extração de pigmento com um mesmo solvente e também foi realizado o teste de Tukey para frações com mesma granulometria e solventes diferentes. ($p < 0,05$)

Tabela 3.1 Propriedades mecânicas dos filmes das frações de torta de cúrcuma obtida na extração de corante utilizando etanol:isopropanol (FE) e metanol:acetona (FM).

Filmes	Espessura (μm)	Elongação (%)	Tensão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
FE2	$74,0 \pm 2,8^{\text{aA}}$	$1,72 \pm 0,6^{\text{aA}}$	$10,2 \pm 2,3^{\text{aA}}$	$889,0 \pm 42,4^{\text{aA}}$
FE3	$97,0 \pm 1,4^{\text{bA}}$	$1,01 \pm 0,1^{\text{aA}}$	$10,6 \pm 2,2^{\text{aA}}$	$1064,2 \pm 58,2^{\text{bA}}$
FE5	$85,7 \pm 1,8^{\text{cA}}$	$3,3 \pm 0,8^{\text{bA}}$	$14,8 \pm 3,0^{\text{bA}}$	$796,7 \pm 25,6^{\text{aA}}$
FM2	$95,0 \pm 2,8^{\text{aB}}$	$1,2 \pm 0,2^{\text{aA}}$	$11,6 \pm 0,4^{\text{aA}}$	$936,5 \pm 51,1^{\text{aA}}$
FM3	$102,7 \pm 8,5^{\text{aA}}$	$1,5 \pm 0,6^{\text{aA}}$	$9,4 \pm 1,2^{\text{aA}}$	$777,3 \pm 23,9^{\text{bB}}$
FM5	$74,3 \pm 2,2^{\text{bB}}$	$2,1 \pm 0,4^{\text{aA}}$	$8,2 \pm 1,1^{\text{aB}}$	$723,8 \pm 28,1^{\text{bA}}$

O s números 2 e 3 indicam as frações peneiradas com peneiras de 200 e 270 mesh. Número 5 corresponde ao material centrifugado. FE (farelo obtido da extração com etanol:isopropanol) e FM (farelo obtido da extração com metanol:acetona).

a, b, c: letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre os filmes de frações obtidas para cada tipo de solvente (etanol:isopropanol ou metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p < 0,05$. A, B: letras maiúsculas diferentes representam diferença significativas entre filmes de frações de farelos comparando os dois tipos de solvente (etanol:isopropanol e metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p < 0,05$.

Pelo teste de Tukey realizado para os filmes produzidos com as frações de farelo obtidas da torta que passou por extração de pigmento com o solvente etanol:isopropanol obteve-se diferença significativa entre os filmes FE2, FE3 e FE4 em relação a espessura. Para o parâmetro elongação, os filmes FE5 (3,3%) apresentaram maior elongação do que os filmes FE2 e FE3, os quais não apresentaram diferença significativa pelo teste de Tukey ($p > 0,05$). O filme FE5 também apresentou o maior valor de tensão (14,8 MPa) do que os outros filmes. Entretanto, não houve diferença significativa nos valores de tensão dos filmes FE. Em relação ao Módulo de Young, filmes mais resistentes à deformação na região linear foram os correspondentes a FE3.

O teste de Tukey foi realizado também para os filmes produzidos com as frações de farelo obtidas da torta que passou por extração de pigmento com o solvente metanol:acetona. Para a espessura, a amostra FM5 apresentou diferença significativa em relação aos filmes FM2 e FM3. Para os parâmetros elongação e tensão, as amostras FM2, FM3 e FM5 não apresentaram diferença significativa.

O Teste de Tukey foi realizado para frações com mesma granulometria, mas advindas de tortas obtidas com solventes diferentes. Comparando o filme FE2 com FM2 notou-se diferença significativa apenas em relação à espessura, para os demais parâmetros analisados, como alongação, tensão e Módulo de Young não houve essa diferença segundo o teste de Tukey ($p>0,05$). Comparando os filmes FE3 e FM3, notou-se diferença significativa apenas para o parâmetro Módulo de Young, já para espessura, alongação e tensão não houve diferença significativa segundo o teste de Tukey ($p>0,05$). Para os filmes FE5 e FM5 houve diferença significativa para os parâmetros: espessura e tensão, no entanto para alongação e Módulo de Young não houve diferença significativa entre estes filmes.

Por outro lado, observa-se que apesar de ter sido colocado a mesma massa nas placas para elaborar os filmes das frações de torta de cúrcuma, os filmes FM apresentaram maior espessura do que os filmes FE, indicando um diferente arranjo estrutural dos biopolímeros presentes nestas frações. Os filmes das frações FE apresentaram resistência mecânica e alongação similares aos filmes das frações FM correspondente a mesma granulometria, sendo apenas observado diferença significativa para a tensão dos filmes FE5 (14,8 MPa) e FM5 (8,2 MPa), assim como a espessura destes filmes, sendo maior para a fração FE5. Mesmo que as espessuras também foram diferentes para as frações FE2 e FM2, observa-se que a tensão e a alongação à ruptura foi semelhante para estes filmes. Os filmes mais alongáveis e mais resistentes foram as correspondentes à fração FE5 (fração centrifugada).

Solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, umidade e opacidade dos filmes.

Na Tabela 3.2 estão apresentados os valores de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e umidade dos filmes das frações de torta de cúrcuma obtida na extração de corante utilizando etanol:isopropanol (FE) e metanol:acetona (FM).

O teste de Tukey foi realizado para os filmes com frações de diferentes granulometrias e advindos de tortas obtidas de extração de pigmento com um mesmo solvente e também foi realizado o teste de Tukey para frações com mesma granulometria e solventes diferentes ($p<0,05$).

Tabela 3.2 Solubilidade, permeabilidade ao vapor de água (PVA) e umidade dos filmes das frações de torta de cúrcuma obtida na extração de corante utilizando etanol:isopropanol (FE) e metanol:acetona (FM).

Filmes	Espessura (μm)	Solubilidade (%)	PVA $\times 10^{-10}$ ($\text{g}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$)	Umidade (%)	Opacidade
FE2	$93,7 \pm 7,5^{\text{aA}}$	$40,1 \pm 4,5^{\text{aA}}$	$1,89 \pm 0,28^{\text{aA}}$	$18,6 \pm 1,4^{\text{aA}}$	$48,24 \pm 0,35^{\text{aA}}$
FE3	$94,3 \pm 3,5^{\text{aA}}$	$38,2 \pm 5,5^{\text{aA}}$	$1,58 \pm 0,18^{\text{aA}}$	$19,0 \pm 1,3^{\text{aA}}$	$31,47 \pm 1,05^{\text{bA}}$
FE5	$83,3 \pm 8,2^{\text{aA}}$	$27,0 \pm 0,1^{\text{bA}}$	$1,65 \pm 0,15^{\text{aA}}$	$20,9 \pm 2,7^{\text{aA}}$	$31,23 \pm 1,05^{\text{cA}}$
FM2	$84,7 \pm 8,5^{\text{aA}}$	$27,7 \pm 2,8^{\text{aB}}$	$0,49 \pm 0,23^{\text{aB}}$	$13,1 \pm 0,4^{\text{aB}}$	$27,14 \pm 0,96^{\text{aB}}$
FM3	$91,7 \pm 1,1^{\text{aA}}$	$25,4 \pm 2,2^{\text{aB}}$	$0,35 \pm 0,04^{\text{aA}}$	$21,1 \pm 0,9^{\text{bB}}$	$44,34 \pm 1,69^{\text{bB}}$
FM5	$70,3 \pm 0,5^{\text{bA}}$	$37,2 \pm 3,1^{\text{bB}}$	$2,96 \pm 0,24^{\text{bB}}$	$21,2 \pm 1,0^{\text{bA}}$	$46,81 \pm 0,74^{\text{bB}}$

O s números 2 e 3 indicam as frações peneiradas com peneiras de 200 e 270 mesh. Número 5 corresponde ao material centrifugado. FE (farelo obtido da extração com etanol:isopropanol) e FM (farelo obtido da extração com metanol:acetona).

a,b: letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre os filmes de frações obtidas para cada tipo de solvente (etanol:isopropanol ou metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p < 0,05$. A, B: letras maiúsculas diferentes representam diferença significativas entre filmes de frações de farelos com os dois tipos de solvente (etanol:isopropanol e metanol:acetona) segundo o teste de Tukey, $p < 0,05$.

Pelo teste de Tukey realizado para os filmes produzidos com as frações de farelo obtidas da torta que passou por extração de pigmento com o solvente etanol:isopropanol não houve diferença significativa entre os filmes FE2, FE3 e FE5 para os parâmetros: espessura, permeabilidade ao vapor de água e umidade. Em relação à solubilidade, o filme FE5 (27%) apresentou menor solubilidade do que as amostras FE2 (40,1%) e FE3 (38,2%). Para a opacidade, houve diferença significativa entre os valores obtidos para os filmes FE2, FE3 e FE5. Os filmes mais opacos foram os correspondentes a FE2.

O teste de Tukey foi realizado também para os filmes produzidos com as frações de farelo obtidas da torta que passou por extração de pigmento com o solvente metanol:acetona. Em relação aos parâmetros espessura, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água, os filmes FM5 apresentaram maior espessura, maior solubilidade e maior permeabilidade do que os filmes FM2 e FM3, segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$). Para a umidade e opacidade, os filmes FM2 foram menos úmidos e menos opacos do que os filmes FM3 e FM5.

O teste de Tukey foi realizado para a comparação entre os filmes feitos a partir das frações com mesma granulometria e extraídos com diferentes solventes (etanol:isopropanol e metanol:acetona). Comparando os filmes FE2 com FM2 conclui-

se que em relação à espessura não apresentam diferença significativa, mas em relação a solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, umidade e opacidade há diferença significativa segundo o teste de Tukey ($p < 0,05$). Os filmes FE3 e FM3 apresentam diferença significativa para os parâmetros solubilidade, umidade e opacidade, porém para espessura e permeabilidade ao vapor de água não houve diferença. Para os filmes FE5 e FM5 há diferença significativa para os parâmetros solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e opacidade, porém em relação à espessura e umidade não houve diferença significativa.

Nota-se que os filmes das frações FE foram mais permeáveis e mais solúveis dos que os filmes das frações FM. Isto indica diferenças estruturais em ambos os filmes provocados pelo tipo de solvente utilizado durante a extração de corante de cúrcuma. Pelos resultados obtidos, conclui-se que as frações da torta obtida com metanol:acetona apresentaram uma estrutura que oferece maior resistência para a difusão do vapor de água através destes filmes, assim há menos grupos hidrofílicos disponíveis para interagir com a água, portanto foram menos solúveis. Um comportamento diferente foi observado na fração centrifugada da torta obtida com metanol:acetona, pois estes filmes foram mais permeáveis e mais solúveis do que as outras frações que vieram da mesma torta.

Os filmes da fração centrifugada (FE5) da torta obtida com etanol:isopropanol também apresentaram um comportamento diferente quando comparado com as demais frações FE. Estes filmes foram menos solúveis e menos permeáveis do que os filmes FE2 e FE3.

3.2.2 Análise da atividade antioxidante dos filmes

Os testes de DPPH foram realizados para avaliar a capacidade antioxidante da curcumina presente nos filmes biodegradáveis de farelo de cúrcuma, pois a extração de corante não foi totalmente eficiente na extração destas substâncias como foi relatado no Capítulo II.

Na Tabela 3.3 são apresentados as % da atividade antioxidante (%AA) obtidas pelo método DPPH para os filmes das frações de farelo de cúrcuma F2, F3 e F5 (200, 270 mesh e fração centrifugada, respectivamente), obtidas na extração de corante utilizando etanol: isopropanol (FE) e metanol : acetona (FM).

Tabela 3.3. Resultados em % da atividade antioxidante (%AA) para o teste DPPH

Filmes	AA (%)
FE2	71,14 ± 1,5
FE3	57,25 ± 0,6
FE5	75,39 ± 0,5
FM2	70,60 ± 0,4
FM3	66,87 ± 0,9
FM5	74,71 ± 1,1

Percebe-se que mesmo após a extração do pigmento com solvente e o processo de separação das frações de partículas com diferentes granulometrias, uma grande quantidade de curcuminóides permanece incorporada às frações de farelo de cúrcuma. Assim, os filmes obtidos a partir destes materiais apresentaram atividade antioxidante devido à presença de curcuminóides.

Também nota-se que os curcuminóides ficam retidos na fração de maior tamanho de partícula (200 mesh, 0,075 mm), portanto esta fração apresentou maior atividade antioxidante independente do tipo de solvente utilizado. Assim, a fração correspondente ao menor tamanho de partícula apresentou menor atividade antioxidante (F3, 270 mesh).

Esse resultado pode estar associado com a presença de lipídeos nos filmes. Os filmes preparados a partir do farelo com granulometria de 200 mesh possuem em sua composição grande quantidade de lipídeos, e estes contribuem para a retenção do pigmento no material. Já os filmes das amostras F3 que foram feitos com material que apresenta menor granulometria, e que passou por várias etapas de tratamento físico até a obtenção, agrega menor quantidade de lipídeos e, conseqüentemente, menor quantidade de pigmento, o que condiz com a composição centesimal obtida no Capítulo II. Comportamento diferente ocorreu para a fração centrifugada, pois as partículas carregaram consigo o lipídeo e o filme feito dessa fração apresentou maior atividade antioxidante do que os demais. Os filmes FE5 apresentaram atividade antioxidante maior que FM5.

Na Figura 3.6 estão apresentados os cromatogramas do extrato em metanol dos filmes das frações de farelo de cúrcuma (etanol: isopropanol).

Figura 3.6. Cromatogramas resultantes das análises por HPLC dos filmes preparados com frações de farelo (a) FE2 (200 mesh), (b) FE3 (270 mesh) e (c) FE5 (fração centrifugada). Extração do corante com etanol: isopropanol.

Na Figura 3.7 são apresentados os cromatogramas do extrato em metanol dos filmes das frações de farelo de cúrcuma (metanol:acetona).

Figura 3.7. Cromatogramas resultantes das análises por HPLC dos filmes preparados com frações de farelo (a)FM2 (200 mesh), (b)FM3 (270 mesh) e (c) FM5 (fração precipitada). Extração do corante com metanol: acetona.

Nestes cromatogramas (Figura 3.6 e 3.7) observa-se a presença dos três picos correspondentes aos curcuminóides, conforme observado no extrato puro obtido a partir do rizoma de cúrcuma descrito no Capítulo II. Assim, o pico de alta intensidade em 20 minutos de retenção, corresponde à curcumina, um segundo pico a 19 minutos correspondente à demetoxicurcumina, e um terceiro pico a 17,7 minutos correspondente à bisdemetoxicurcumina, conforme relatado por TANACA *et al.* (2008). Também se observa diferença na intensidade dos picos, o que revela a diferença na concentração de curcuminóides das diferentes frações.

Nota-se um pequeno deslocamento no tempo de retenção dos picos em relação aos cromatogramas das amostras dos filmes preparados com frações de farelo extração de corante com etanol: isopropanol, provavelmente devido a melhor interação da fase móvel constituída por acetonitrila/solução ácido acético 1% com o solvente no qual a amostra foi preparada (metanol).

Pode-se observar a semelhança nos cromatogramas das duas amostras analisadas, os picos são semelhantes e estão presentes em tempos de retenção próximos, porém diferem-se pelas intensidades, evidenciando diferença nas concentrações das amostras.

Os resultados foram coerentes com aqueles obtidos por DPPH, pois a intensidade dos picos diminui à medida que diminui o tamanho da partícula revelando menor concentração de curcuminóides.

Os resultados comparativos para as duas análises realizadas são apresentados na Tabela 3.4 a seguir:

Tabela 3.4. Comparação dos valores de % AA e intensidade dos picos correspondentes à curcumina para as amostras dos filmes preparados com frações de farelo extração de corante com etanol: isopropanol (FE) e metanol:acetona (FM).

Amostra	AA (%)	HPLC (mAU)
FE2	71,14	9
FE3	57,24	7
FE5	75,39	15
FM2	70,60	9
FM3	66,87	7
FM5	73,71	80

Analisando os resultados apresentados na Tabela 3.4 pode-se observar que a tendência de redução do tamanho da partícula é acompanhada pela redução da atividade antioxidante em relação aos filmes F2 e F3. Para a fração centrifugada F5 a atividade antioxidante se apresentou alta em relação aos demais filmes, pois os processos de moagem e peneiragem resultaram num material com teor de lipídeos maior do que para as demais frações.

3.2.3. Microestrutura dos filmes

3.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microestruturas da seção transversal e da superfície dos filmes das frações de cúrcuma estão apresentadas na Figura 3.8 e 3.9, respectivamente. Ambos os tipos de filmes mostraram uma superfície rugosa, com presença de poros e de aglomerados, evidenciando também a presença de grânulos de amido inchados na superfície. A presença de poros nos filmes justifica o alto valor de permeabilidade ao vapor d'água destes filmes. Esta superfície evidencia uma estrutura pouco homogênea e pouco contínua quando comparada com filmes de amido ou de proteína devido à presença de fibras neste material, isto traz a estes filmes a característica de terem baixa elongação. Esse tipo de estrutura é típico de material fibroso. As micrografias da seção transversal dos filmes FE revelaram uma estrutura mais compacta e coesa do que os filmes FM.

Figura 3.8. Microestrutura da seção transversal dos filmes das frações de torta de cúrcuma (a) etanol:isopropanol, (b) metanol:acetona. (1) 200 mesh, (2) 270

Figura 3.9. Microestrutura da superfície dos filmes das frações de torta de cúrcuma (a) etanol:isopropanol, (b) metanol:acetona. (1) 200 mesh, (2) 270 mesh, (3) F5.

mesh, (3) F5.

3.2.3.2 *Microscopia óptica*

A microscopia óptica foi realizada a fim de identificar os polímeros presentes nos filmes de farelo de cúrcuma. Foram utilizados corantes para corar estruturas que sem coloração passariam despercebidas.

Com a microscopia óptica obteve-se uma melhor elucidação do que ocorreu com os grânulos de amido nos filmes das frações de farelo de cúrcuma por efeito do tratamento térmico. Para melhorar a visualização do amido presente, foi utilizado o corante *Lugol*, composto de iodo. A amilose se complexa com o iodo, que fica presente no centro de cada hélice dessa estrutura e colore-se de azul. A amilopectina, ao contrário da amilose, apresenta cadeias curtas e na presença de complexos estáveis não são identificadas e em contato com iodo, se colorem de um tom avermelhado.

Filmes	FE2	FE3	FE5	FM2	FM3	FM5
Sem corante
Com corante (Lugol)

Figura 3.9. Microscopia óptica dos filmes sem e com corante *Lugol* (aumento de 5x).

De acordo com a Figura 3.9, pode-se observar que com o indicador *Lugol*, os filmes apresentaram coloração vermelha com a presença de pontos com coloração azul representada pelos pontos escuros. Quando o amido é aquecido até a gelatinização, ocorre a lixiviação da amilose para o espaço intergranular, como afirma Conde-Petit *et al.* (1998). Posteriormente, com a secagem do biofilme, as cadeias de amilose tendem a se aproximar, ocorrendo a retrodegração, que resulta na união das amiloses por ligações de hidrogênio (BILIADERIS, 1991). Porém, esta união na maioria das vezes não é completa, resultando os denominados “fantasmas” entre os grânulos intumescidos, como se pode notar a presença de espaços escuros nas micrografias.

Carvalho *et al.* (2003) afirmaram que o processo de mistura desempenha uma função importante na morfologia destes compósitos. Neste caso, a agitação não produziu boa força de cisalhamento, o que acarretou em “fantasmas” nos grânulos, que são cadeias de amilopectina remanescentes na fase líquida. Estes grânulos caracterizam-se por apresentarem gelatinização incompleta e por não sofrerem desestruturação granular, mesmo em excesso de água, e em temperaturas de aquecimento elevadas. Vicentini (2003), em filme comestível a base de fécula de mandioca, também verificou a presença dos “fantasmas” ou artefatos. Foi possível também, visualizar nas micrografias que conforme diminui a granulometria das partículas dos filmes, menos espaços “fantasmas” estão presentes.

Na Figura 3.10 estão apresentados os filmes com o corante Vermelho do Congo que cora as paredes celulósicas e corante Safranina que cora a lignina.

Filmes	FE2	FE3	FE5	FM2	FM3	FM5
Com corante (Vermelho do Congo - Celulose)
Com corante (Safranina - Lignina)

Figura 3.10. Microscopia óptica dos filmes com corante Vermelho do Congo e Safranina (aumento de 5x)

Para todos os filmes coloridos com o corante Vermelho do Congo, nota-se nas micrografias a presença de pontos mais avermelhados, mostrando a presença de celulose nestes filmes. Para os filmes coloridos com Safranina, a micrografia do filme obtido a partir da fração FE3 apresentou uma coloração diferenciada das demais amostras. Enquanto as micrografias dos filmes com Safranina apresentaram coloração avermelhada indicando a presença de lignina de forma homogeneamente distribuída, o filme obtido da fração de FE3 apresentou pontos vermelhos isolados, indicando aglomerados de lignina.

3.2.3 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

Na Figura 3.11 tem-se a espectroscopia de infravermelho para os filmes obtidos com as diferentes frações de farelo de cúrcuma.

Figura 3.11. Infravermelho dos filmes feitos a partir das frações de farelo provenientes das tortas da extração do corante de cúrcuma. (a) extração com etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona. Sendo (2) fração que passou na peneira de 200 mesh, (3) fração que passou na peneira de 270 mesh e (5) fração centrifugada.

Nos espectros de FTIR (Figura 3.11) podem ser observadas bandas típicas dos grupos funcionais presentes em materiais lignocelulósicos. A absorção em 3332 cm^{-1} corresponde à deformação axial dos grupos-OH. A banda observada a 2919 cm^{-1} é originária da deformação simétrica e assimétrica de ligações C-H da cadeia alifática, também reportada a 2925 cm^{-1} para bagaço de cana (BILBA, K.; OUENSANGA, A., 1996). Esta banda também tem sido atribuída ao estiramento de ligações C-H dos

grupos metila ou metileno presentes em hemicelulosas e ligninas, obtidas a partir de resíduos agrícolas. A banda observada em 1632 cm^{-1} tem sido associada à deformação C=C do anel de benzeno característico de lignina. As bandas observadas a 1513 cm^{-1} são características das vibrações do anel aromático da lignina como tem sido reportado por vários autores (BILBA, K.; OUENSANGA, A., 1996). O ombro observado em 1368 cm^{-1} foi menos visível para as frações F3 e F5 e pode ser atribuído à flexão C-H simétrica da celulose. O pequeno ombro observado a 1202 cm^{-1} é característico da presença de celulose na amostra. A banda em 1149 cm^{-1} e o pequeno ombro observado a 1071 cm^{-1} foram atribuídos às vibrações das deformações C-H e C-O da hemicelulose. A banda observada a 1018 cm^{-1} corresponde aos carboidratos e atribui-se essas bandas ao estiramento da ligação C-O. A banda em 840 cm^{-1} é característica dos grupos C-H de aromáticos presentes para lignina.

3.2.4 Difração de raios-X

Na Figura 3.12 estão apresentadas as frações de farelo de cúrcuma obtidas a partir da extração do pigmento de cúrcuma com etanol:isopropanol e metanol:acetona. Observa-se a presença de picos em $5,64^\circ$, $15,08^\circ$, $17,12^\circ$, $22,26^\circ$ e $24,10^\circ$, que são característicos de amido do tipo B como foi confirmado na caracterização das matérias-primas no Capítulo II. Portanto, as frações de farelo apresentam este tipo de amido que tem este padrão do tipo B devido a presença de longas cadeias ramificadas de amilopectina conforme descrito por Thitipraphunkul *et al.* (2003).

Figura 3.12. Difração de raios-X dos filmes feitos a partir das frações de farelo.

Na Tabela 3.5 estão apresentados os índices de cristalinidade dos filmes plastificados. De acordo com os resultados apresentados, nota-se que há um aumento do índice de cristalinidade conforme diminui o diâmetro das partículas de farelo de cúrcuma tanto para as amostras extraídas a partir do etanol:isopropanol quanto metanol:acetona. Isso pode ser devido a maior presença de componentes amorfos como celulose amorfa, hemiceluloses e lignina nas frações com partículas de maior diâmetro (REDDY *et al.*, 2010). Os resultados desta análise evidenciaram a necessidade de tratar o farelo de cúrcuma para reduzir a presença de componentes amorfos, sendo possível aproveitar a celulose como material de reforço para filmes. Apesar das interferências das regiões amorfas da celulose e do amido, pode-se observar, a presença dos picos nos seguintes ângulos de Bragg (2θ): 22,4°; 15,2° e 34,4°. Os resultados de raios-X apresentam os picos referentes aos planos cristalinos característicos dos materiais lignocelulósicos, onde se pode observar que a reflexão por volta de 22° é a mais intensa em todas as amostras analisadas.

A presença de fibras na matriz polimérica apresenta predomínio de domínios amorfos do amido, devido à estrutura cristalina da fibra ser destruída pela moagem e também pela reação de plastificação dos compósitos (PIMENTEL *et al.*, 2007). Isso pode ser explicado, já que os plastificantes parecem limitar o crescimento do cristal e recristalização devido às interações com as cadeias poliméricas, interferindo com o alinhamento destas cadeias devido ao impedimento estérico proporcionado pelo plastificante (MALI *et al.*, 2006; MA, YU e KENNEDY, 2005).

Tabela 3.5. Índice de cristalinidade (%) dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol.

Amostra	Índice de cristalinidade (%)
FE2	13,42
FE3	12,11
FE5	28,94
FM2	11,17
FM3	15,15
FM5	39,86

As frações centrifugadas FE5 e FM5 apresentaram índice de cristalinidade maior que para as demais frações. Isso pode ter ocorrido devido a essa fração conter menor teor de amilose, hemicelulose e lignina, ou seja, menor presença de componentes amorfos que para as demais frações. As moléculas de celulose são orientadas aleatoriamente tendo a tendência de formar ligações de hidrogênio intra e intermoleculares. Assim, à medida que a densidade de empacotamento da celulose aumenta, regiões cristalinas são formadas (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, pela sua estrutura com regiões cristalinas.

3.2.5 Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A Figura 3.13 apresenta os termogramas (endotermas) dos filmes das frações de farelo de cúrcuma obtida da extração de corante com etanol:isopropanol (FE2, FE3 e FE5) e metanol:acetona (FM2, FM3 e FM5). Os termogramas dos filmes analisados mostram a presença de Tg (temperatura de transição vítrea) e a presença de um pico endotérmico em alta temperatura. Os valores da Tg, Tm (temperatura de pico) e da entalpia (ΔH) são mostrados na Tabela 3.6.

Figura 3.13. Termogramas dos filmes de farelo de cúrcuma (1) F2, (2) F3, (3) F5, sendo (a) etanol:isopropanol e (b) metanol:acetona.

Tabela 3.6 Valores de T_g , T_m e ΔH dos filmes de farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.).

Filmes	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_m (°C)	ΔH (J/g m.seca)
FE2	-82,65	-----	153,78	198,9
FE3	-76,34	156,22	196,63	191,7
FE5	-82,25	148,29	192,20	233,1
FM2	-74,05	-----	164,40	197,4
FM3	-78,90	121,09	189,12	200,3
FM5	-76,06	143,41	195,99	178,4

Na Tabela 3.6 pode ser observado que os filmes FE3, FE5, assim como os filmes FM3 e FM5 apresentaram duas temperaturas de transição de vítrea (T_g). Entretanto, os filmes FE2 e FM2 só mostraram uma T_g indicando uma melhor incorporação dos componentes da matriz do filme sem separação de fase a maior temperatura (BILIADERIS *et al.*, 1999).

A primeira T_{g1} observada nos termogramas dos filmes ocorreu em temperaturas muito baixas e isso pode estar relacionado à fração rica em glicerol. Por outro lado, os filmes FE3, FE5, FM3 e FM5 apresentaram uma segunda T_g a temperaturas maiores de 100°C, indicando uma separação da fase rica em polissacarídeos e os demais componentes do filme de farelo de cúrcuma. Da Roz, Carvalho, Gandini, and Curvelo (2006) obtiveram resultados similares com filmes de amido, que apresentaram duas T_g em torno de -60 °C e 110 °C, respectivamente.

Os filmes FE2 e FM2 não apresentaram separação de fase dos polímeros presentes no filme, produzindo uma matriz mais homogênea e bem incorporada.

A entalpia de transição de fases fornece uma medida total da qualidade e quantidade de cristalinidade e é um indicador da perda da ordem molecular dentro do grânulo. Quanto maior a energia total gasta, mais forte e com maior orientação molecular são as estruturas cristalinas (SRICHUWONG *et al.*, 2005). Os filmes apresentaram T_m em torno de 150° a 190° C com entalpia de aproximadamente 200 J/g, pois este alto valor ocorre devido à presença de uma composição mista de amido, lipídios, fibras e proteínas, sendo a maior contribuição das fibras que estão presentes em

maior quantidade. Segundo Schaffer (1973), entre 150 e 160 °C, o material perde água de constituição dos componentes químicos e a lignina se funde e começa a ressolidificar. Nota-se que filmes que apresentam maior teor de celulose e hemicelulose, apresentam maior temperatura de transição vítrea, pois estas fibras se degradam a temperaturas acima de 200°C, ou seja, contribuem para a maior rigidez do filme.

A partir dos termogramas obtidos, pode-se dizer que à temperatura ambiente (T~ 25°C), os filmes apresentaram caráter estável sem separação de fases e mostram-se como materiais parcialmente cristalinos.

3.3 Conclusão

O farelo obtido do resíduo da extração do pigmento de cúrcuma com composição mista de proteínas, lipídeos, fibras e amido apresentou grande potencial para formação de filmes biodegradáveis. Com exceção para a fração de farelo de cúrcuma de maior granulometria (80 mesh ~ 0,177 mm) que não houve a formação de filme. As propriedades dos filmes obtidos a partir destas frações variam em função da granulometria, bem como em função dos teores de amilose, hemicelulose, celulose e lignina presentes nestes materiais. Em geral, os filmes foram bem resistentes, pouco alongáveis e pouco solúveis. A permeabilidade ao vapor de água destes filmes foi semelhante aos filmes de amido encontrados na literatura. A partir das técnicas utilizadas para caracterização dos filmes, concluiu-se que não houve uma estrutura homogênea na formação destes filmes, pois há a presença de aglomerados que são formados pela maior interação entre os variados componentes presentes nessa matriz. Pela análise por DSC, para filmes como FE2 e FM2 não ocorreu separação de fases dos biopolímeros presentes na matriz do filme, já para os outros filmes ocorreu esta separação. Devido a grande quantidade de fibras presentes, os filmes apresentaram alta temperatura de transição vítrea, e comportamento estável a temperatura ambiente. O tipo de solvente utilizado na extração de corante também influenciou nas propriedades dos filmes produzidos a partir das frações recuperados do resíduo destas extrações. Os filmes de fração de farelo (F2 e F3) obtidas do resíduo da extração com metanol:acetona foram menos solúveis e menos permeáveis ao vapor de água do que os filmes produzidos com o resíduo da extração etanol:isopropanol, mas a fração centrifugada teve um comportamento inverso. Por outro lado, todos os filmes produzidos

apresentaram importante atividade antioxidante pela presença de curcuminóides, portanto podem ser usados como material de embalagem para alimentos sensíveis a oxidação.

3.4 Referências Bibliográficas

- AOAC, International. Official Methods of Analysis of AOAC International. 15th ed. Vol. II, Chapter 49. Gaithersburg. Methods: 970.44; 971.22; 971.23; 975.35; 985.17, 1995.
- ASTM. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. Method D644-94. In Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1994.
- ASTM. Standard test method for gas transmission rate of plastic film and sheeting. In: Annual book of American Standard Testing Methods. D3985-81. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1989.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual book of American Standard Testing Methods. D882-95. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1995.
- ASTM. Standard test method of water vapor transmission of materials. In: Annual book of American Standard Testing Methods. E96-95. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1995.
- BADER, H. G.; GÖRITZ, D. Investigations on high amylose corn starch films. Part 1: Wide angle X-ray scattering (WAXS). *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 46, n. 6, p. 229-232, 1994a. Investigations on high amylose corn starch films. Part 2: Water vapor sorption. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 46, n. 7, p. 249-252, 1994b. Investigations on high amylose corn starch films. Part 3: Stress strain behavior. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 46, n. 11, p. 435-439, 1994c.
- BILBA, K.; OUENSANGA, A. Fourier transform infrared spectroscopic study degradation of sugar cane bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v.38, p.61-73, 1996.

- BILIADERIS, C.G. The structure and interactions of starch with food *Can. J. Physiol. Pharmacol.* v. 69, p. 60-78, 1991.
- CARVALHO, R. A. Elaboração e caracterização de filmes a base de gelatina modificada enzimática e quimicamente. Campinas, p. 227 Tese (Doutorado em Engenharia de Alimento) Faculdade de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual de Campinas, 2003.
- CECÍLIO FILHO, A.B.; de SOUZA, R.J.; BRAZ, L.T.; TAVARES, M. Cúrcuma: Planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. *Ciência Rural*, v. 30, n.1, p.171-175, 2000.
- CHANG, Y. P; CHEAH, P. B.; SEOW, C. C. Plasticizing – antiplasticizing effects of water on physical properties of tapioca starch films in the glassy state. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 65, n. 3, p. 445-451, 2000.
- COLLARES, F.P.; KIECKBUSCH, T.G.; FNZER, J.R.D. Transição vítrea e a secagem de pastas alimentícias sobre a superfície de sólidos inertes. In: XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA (COBEQ), realizado em Águas de São Pedro, SP, no período de 24 a 27 de setembro de 2000.
- CONDE-PETIT, B.; ESCHER, F. Complexation induced changes of rheological properties of starch systems at different moisture levels, *Journal of Rheology* v. 39, n. 6, p. 1497-1518, 1998.
- DA ROZ, A. J. F.; CARVALHO, A.; GANDINI, A. A. S. CURVELO, *Carbohydrate Polymer* v. 63, n.3, p.417, 2006.
- ELLIS, R. P. et al. Starch production and industrial use. *Journal of Science Food Agriculture*, v. 77, p. 289-311, 1998.
- GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, Weinheim, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.

- 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.
- HUNTERLAB. Manual do equipamento Hunter Lab. Imagem do sólido de cores. Disponível em: <http://www.hunterlab.com/appnotes/an02_01.pdf>. Acessado em: 15 de março de 2012.
- KIM, M. Evaluation of degradability of hydroxypropylated potato starch / polyethylene blend films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 54, p. 173-181, 2003.
- LEONEL, M.; Sarmento, S.B.S.; Cereda, M.P. New starches for food industry: Curcuma longa and Curcuma zedoaria. *Carbohydrate Polymers*, v. 54, p. 385-388, 2003.
- LIU, Z.; HAN, J.H. Film-forming characteristics of starch. *Journal of Food Science*, Chicago, v.70, n.1, p. 31-36, 2005.
- LOURDIN, D.; DELLA VALLE, G.; COLONNA, P. Influence of amylose content on starch films and foams. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 27, n. 2, p. 261-270, 1995.
- MA, X.; YU, J.; KENNEDY, J.F. Studies on the properties of natural fibers –reinforced thermoplastics starch composites, *Carbohydrate Polymers*, v. 62, p. 19-24, 2005.
- MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A.; MARTINO, M.N.; ZARITZKY, N.E. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources, *Journal of Food Engineering*, v. 75, p. 453-460, 2006.
- MALI, S., GROSSMANN, M. V. E., GARCÍA, M. A., MARTINO, M. M. ZARITZKY, N. E. Microstructural characterization of yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 50, n. 2, p. 379-386, 2002. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004a. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 19, n. 1, p. 157-164, 2005.

- MARINS, J. T., CERQUEIRA, M. A., VICENTE, A. A. Influence of α -tocopherol on physicochemical properties of chitosan – based films. *Food Hydrocolloids*, n.27 p. 220 – 227, 2012.
- MEHYAR, G.F; HAN, J.H. Physical and mechanical properties of high-amilos rice and pea starch films as affected by relative humidty and plasticizer. *Journal of food Science*, Chicago, v.69, p. 449-454, 2004.
- MÜLLER; C. M. O., YAMASHITA, F; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.
- OLLET, A.L., PARKER, R., SMITH, A.C., MILES, M.J., MORRIS, V.J. Microstructural changes during the twin-screw extrusion cooking of maize grits. *Carbohydrate Polymers*, v.13, p.69-84. 1990.
- PIMENTEL, T.A.P.F.; DURÃES, J.A.; DRUMMOND, A.L.; SCHLEMMER, D.; FALCÃO, R. e SALES, J.A. Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch, *Journal Materials Science*, v. 42, p. 7530-7536, 2007.
- REDDY, K, O.; REDDY, G.S.; MAHESWARI, C. U.; RAJULU, A.V.; RAO, K. M. Structural characterization of coconut tree leaf sheath fiber reinforcement. *Journal of Forestry Research*, v.21, p-53-58, 2010.
- ROWELL, R. M.; YOUNG, R. A. & ROWELL, J. K. - "Paper and Composites from Agro-Based Resources", *Lewis Publishers*, New York, 1997.
- SANDERSON, G. P. Polysaccharides in Foods. *Food Technology*, v. 7, n. 83, p. 50-57, 1981.
- SCHAFFER, E.L. Effect of pyrolytic temperatures on the longitudinal strenght of dry Douglas fir. *Journal of testing and evaluation*. v. 1, n. 4, p.319-329, 1973.
- SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. *Ciência e Engenharia*, v. 8, n. 1, p. 60-67, 1999.

- SOBRAL, P.J. do A.; MONTERREY-QUINTERO, E.S.; HABITANTE, A.M.Q.B. Glass transition of Nile tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v.67, p.499-504, 2002.
- SINGH, N. et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, v. 81, n. 2, p. 219-231, 2003.
- SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.C.; MISHIMA, T.;ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources II; Contribution f starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n.1, p. 25-34, 2005.
- TAJLA, R. A.; HELÉN, H.; ROOS, Y. H.; JOUPPILA, K. Effect of various polyols and polyol contents on physical and mechanical properties of potato starch-based films. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 67, n. 3, p. 288-295, 2007.
- TAKEDA, Y. et al. Structures of branched molecules of amyloses of various origins and molar fractions of branched and unbranched molecules. *Carbohydrate Research*, v. 165, n. 1, p. 139-145, 1987.
- TANACA, K., KUBA, Y., SASAKI, T., HIWATASHI, F., KOMATSU, K. Quantitation of Curcuminoids in Curcuma Rhizome by Near-infrared Spectroscopic Analysis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 56. p. 8787 – 8792, 2008.
- TAPIA-BLACIDO, D., SOBRAL, P. J. A., & MENEGALLI, F. C.. Development and characterization of edible films based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 215 e 223, 2005.
- THITIPRAPHUNKUL, K.; UTTAPAD, D.; PIYACHOMKWAN, K.; TAKEDA, Y. A comparative study of edible canna (*Canna edulis*) starch from different cultivars. Part I. Chemical composition and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers*, v.35, p.317-324, 2003.
- VICENTINI, Nívea Maria. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis a base de fécula de mandioca para usos em pós-colheita. Botucatu. Tese (Doutorado em Agronomia). Faculdade de Ciências Agronômicas da UNESP, 2003.

ZOBEL, H. F. Molecules to granules: a comprehensive starch review. *Starch/Stärke*, v. 40, n. 2, p. 44-50, 1988.

4. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE ELABORAÇÃO DE FILMES DE FARELO DE CÚRCUMA

Resumo

Esta etapa do trabalho teve como objetivo otimizar o processo de elaboração de filmes a base farelo de cúrcuma utilizando glicerol e sorbitol como plastificantes. Para tal fim, inicialmente estudou-se o efeito do tipo e da concentração de plastificante sobre as propriedades mecânicas (tensão e alongação), solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e umidade.

No Capítulo 3 concluiu-se que filmes feitos a partir das frações (metanol:acetona) apresentaram melhor solubilidade e propriedade de barreira ao vapor de água do que os feitos a partir das frações (etanol:isopropanol), porém industrialmente o solvente utilizado para a extração do pigmento é o etanol:isopropanol. Assim o farelo de 200 mesh (F2) obtido da torta resultante da extração do pigmento com etanol:isopropanol foi o material escolhido para realizar o estudo de otimização do processo de elaboração dos filmes por ser material resultante de um processo industrial e apresentar melhores propriedades mecânicas e de barreira do que os filmes feitos a partir das frações FE3 e FE5.

Os filmes foram elaborados pelo método *casting* utilizando glicerol e sorbitol como plastificantes, em concentrações de 19, 22 e 30 g glicerol/100 g de farelo para os filmes com glicerol, e 25, 30 e 35 g sorbitol/100 g de farelo para os filmes com sorbitol. Foram medidas a tensão, alongação, umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água. Os resultados das propriedades dos filmes foram comparados pelo Teste de Tukey e estas propriedades foram relacionadas com a microestrutura obtida por MEV, a cristalinidade por difração de raios-X e também foram realizadas análises de FTIR.

Após a determinação das melhores concentrações de cada plastificante para o filme de farelo de cúrcuma foi feito um estudo do efeito da temperatura de aquecimento (T_a) e do pH da solução filmogênica sobre as propriedades mecânicas (tensão e alongação), solubilidade em água, umidade, opacidade e permeabilidade ao vapor de água, através de um planejamento fatorial completo 2^2 , que consistiu em três pontos centrais e quatro axiais, totalizando onze experimentos. Considerando que o planejamento foi feito para os dois tipos de plastificantes foram totalizados 22 experimentos.

Os resultados foram analisados estatisticamente através da metodologia de superfície de resposta e da análise de multi-resposta, para assim determinar as condições

de processo que permitam obter filmes com melhores propriedades mecânicas (tensão e alongação), menor solubilidade em água e menor permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.

4.1 Materiais e métodos

4.1.1 *Matérias-primas*

A fração de farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa L.*) de 200 mesh foi obtida através de um processo de moagem da torta resultante da extração do pigmento de cúrcuma com etanol:isopropanol. O processo de obtenção das frações de cúrcuma foi descrito no Capítulo II. O glicerol e o sorbitol utilizados foram da marca Sygma-Aldrich e todas as soluções foram elaboradas com água deionizada.

4.1.2 *Metodologia de elaboração dos filmes de cúrcuma*

Conforme descrito no Capítulo III, foi preciso determinar uma nova metodologia para a elaboração dos filmes de farelo de cúrcuma devido a sua composição mista e a presença de grânulos presos de amido. Os filmes, dessa forma, foram elaborados pela nova metodologia descrita no Capítulo III e após as 4 horas de aquecimento, adicionou-se o plastificante nas concentrações de 19, 22 e 30 g glicerol/100 g de farelo para os filmes com glicerol, e 25, 30 e 35 g sorbitol/100g de farelo para os filmes com sorbitol. Em seguida, o procedimento foi igual para todos os filmes, pois a solução foi aquecida por mais 20 minutos e por fim, passou pelo ultrassom por 20 minutos para a retirada de bolhas. Posteriormente, adicionou-se a solução nas placas de acrílico ou teflon mantendo a gramatura de 0,15 g/m² e foi iniciado o período de secagem durante 7 h em estufa com circulação forçada (Q314M, QUIMIS[®]) à temperatura de 35°C e com 55% UR. Os filmes secos foram cortados em moldes adequados para os testes, medidos a espessura, e acondicionados à 25°C e em atmosfera à 58% UR (solução saturada de NaBr) por 48 horas. Após esse período, foi realizada a determinação das propriedades mecânicas (alongação, tensão e Módulo de Young), solubilidade em água, umidade e permeabilidade ao vapor de água.

O efeito da concentração dos plastificantes nas propriedades mecânicas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farelo de cúrcuma foi

avaliado pelo teste de Tukey ($p < 0,05$) utilizando o software Statistica 6.0. Isto permitiu escolher uma concentração de plastificante (glicerol ou sorbitol) para realizar o estudo da otimização do processo de elaboração de filmes de farelo de cúrcuma. Para isto, foi estudado o efeito da temperatura de aquecimento (T_a) e do pH da solução filmogênica sobre as propriedades mecânicas, umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farelo de cúrcuma. Os filmes elaborados nos experimentos do planejamento também foram feitos pela mesma metodologia desenvolvida no Capítulo III, diferenciando do processo apenas no pH da solução filmogênica e na temperatura de aquecimento de acordo com o planejamento.

4.1.3 Planejamento experimental

Os filmes de farelo de cúrcuma foram elaborados utilizando os plastificantes glicerol e sorbitol nas concentrações pré-determinadas na primeira parte deste trabalho. Foi elaborado um planejamento experimental completo 2^2 com quatro pontos axiais e três pontos centrais para os filmes de farelo de cúrcuma. As variáveis estudadas foram: temperatura de aquecimento (T_a) e pH da solução filmogênica. Os efeitos dessas variáveis sobre as propriedades mecânicas (tensão e elongação), umidade, solubilidade em água e permeabilidade ao vapor de água foram estudados através da Metodologia de Superfície de Resposta (RSM). Na Tabela 4.1 pode-se observar a matriz do planejamento experimental considerado para o estudo dos filmes de farelo de cúrcuma com sorbitol e com glicerol.

Tabela 4.1. Matriz do planejamento experimental dos filmes de farelo de cúrcuma.

Ensaio	Ta (X ₁)*	pH (X ₂)
1	80 (-1)	7 (-1)
2	80 (-1)	9 (+1)
3	90 (+1)	7 (-1)
4	90 (+1)	9 (+1)
5	78 (-1,414)	8 (0)
6	92(+1,414)	8 (0)
7	85 (0)	6,59(-1,414)
8	85 (0)	9,41(+1,414)
9 (C)	85 (0)	8 (0)
10 (C)	85 (0)	8 (0)
11 (C)	85 (0)	8 (0)

X₁ e X₂ : valores codificados

Ta : temperatura de aquecimento

A análise estatística foi realizada através do programa STATISTICA 6.0. Este programa possibilitou a avaliação do ajuste dos dados experimentais aos modelos matemáticos obtidos, através do teste F, e a obtenção das superfícies de resposta em função das variáveis estudadas.

4.1.4 Caracterização dos filmes

A espessura dos filmes pré-acondicionados (58% UR, 25°C) foi avaliada através da espessura média resultante de 10 medições em posições aleatórias, por meio de micrômetro digital Zaas- Precision de ponta plana (com resolução de 1 µm). O teste mecânico de tração dos filmes foi realizado em um Texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument). A tensão e a elongação na ruptura em teste de tração foram determinadas segundo a norma ASTM D 882-95 (ASTM, 1995). A solubilidade foi medida segundo a metodologia proposta por Gontard et al. (1992). A permeabilidade ao vapor de água foi

determinada segundo o método padrão modificado da ASTM E 96-80 (ASTM, 1989). A umidade dos filmes foi determinada segundo a técnica da ASTM D644-94 (ASTM, 1994). A opacidade foi determinada segundo o método Hunterlab (1997), utilizando-se um colorímetro portátil Miniscan XE (Hunterlab). Os testes realizados para os filmes foram descritos detalhadamente no Capítulo III e foram realizados em triplicata.

4.1.5 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os filmes feitos com diferentes plastificantes e em diferentes concentrações e os filmes ótimos obtidos do planejamento experimental passaram por análises espectroscópicas na região do infravermelho. Estas análises foram realizadas em um espectrofotômetro ABB-Bomem, modelo MB-series com transformada de Fourier sob as seguintes condições: região de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 2 cm^{-1} com 20 varreduras. O software utilizado foi WinBomem Easy.

4.1.6 Microestrutura dos filmes

Os filmes de farelo de cúrcuma plastificados com sorbitol e glicerol em diferentes concentrações e também os filmes ótimos obtidos do planejamento experimental foram colocados 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. Os filmes realizados no planejamento experimental foram analisados também por Microscópio Óptico da marca ZEISS (modelo Axiovert 25) com lente de aumento de 5x. Acoplada ao microscópio, uma câmera fotográfica digital capturava as imagens observadas no microscópio. O “software Microsoft Office Picture” foi utilizado para aumentar o tamanho e melhorar a visualização das micrografias dos filmes de farelo de cúrcuma. Para realçar as estruturas presentes nos filmes utilizaram-se corantes que são substâncias químicas que ao entrarem em contato com as estruturas celulares, coloreem determinados compostos para evidenciá-las.

4.1.7 Difração de raios-X dos filmes

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 (modelo

D5005), 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° . A análise da cristalinidade por difração de raios X foi feita para os filmes de farelo de cúrcuma plastificados com sorbitol e glicerol em diferentes concentrações e também para os filmes ótimos.

4.1.8 Análise antioxidante dos filmes de farelo de cúrcuma

A análise antioxidante foi realizada para os filmes ótimos plastificados com glicerol e com sorbitol. Para o preparo da amostra foi feito o mesmo procedimento descrito no Capítulo III. Em seguida, foram utilizados duas técnicas para quantificar a atividade antioxidante dos filmes: DPPH e HPLC.

DPPH (análise de radicais livres)

A atividade antioxidante dos filmes biodegradáveis foram medidas usando o radical estável 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH).

Figura 4.1. Reação do radical DPPH, à esquerda, de cor violeta, à direita produto da reação, de cor branca.

Após a preparação da amostra, separou-se 500 μ L de sobrenadante em outro recipiente e adicionou-se 2 mL de solução metanólica do radical estável 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH) 0,06 mM. A mistura foi agitada por 30 minutos à temperatura ambiente e protegida da luz.

O DPPH remanescente foi determinado por absorbância a 517 nm usando espectrofotômetro HP Hewlett Packard 8453 acoplado a um microcomputador HP Vectra XA 51166. O controle usado foi 500 μ L de solução metanólica de DPPH (0,06mM) sem a presença do filme e para o branco utilizou-se apenas metanol.

A atividade antioxidante dos filmes foi calculada de acordo com a Equação 4.1 e expressa em porcentagem de atividade antioxidante (%AA) de acordo com Miguel et al., 2002):

$$\% AA = 100 \times (1 - A_{\text{amostra}}/A_{\text{controle}}) \quad [4.1]$$

Onde:

AA = atividade antioxidante;

A_{amostra} = absorbância da solução contendo a amostra;

A_{controle} = absorbância da solução de DPPH sem adição do filme.

Análise por HPLC

As amostras dos filmes das frações de farelo de cúrcuma foram também analisadas por HPLC, e inicialmente passaram pelo mesmo processo de extração com metanol utilizado no método de determinação por DPPH.

Utilizou-se as seguintes condições no equipamento durante a análise (MARINS, J. T. et al, 2012):

- Coluna: C-18 (250 x 4.6 mm) – diâmetro da partícula 5 µm, 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: SPD-10ADVP
- Loop: 20 µL
- Fluxo: 1,0 mL/min
- Pressão: 152 kgf/cm²
- Bomba Shimadzu LC-10AVP
- Fase móvel = 45% acetonitrila : 55% solução aquosa 1% de ácido acético
- Gradiente : 0 – 12 min 45% Acetonitrila
 14 – 32 minutos 45% - 100% Acetonitrila
 34 – 40 minutos 100% Acetonitrila

4.1.9. Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

As transições de fase dos filmes otimizados de farelo de cúrcuma foram determinadas por análise calorimétrica de varredura, utilizando um DSC TA 2010, controlado por um módulo TA5000 (TA Instruments, New Castle, DE, EUA) acoplado a um acessório de refrigeração crioscópica. As amostras foram condicionadas em solução saturada de NaBr por 48 h, foram pesadas em balança analítica e colocadas em cápsulas de alumínio. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 5°C/min, entre -150 a 150°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, ΔH_m = 28,71 J/g) (TA Instruments). Os resultados obtidos foram analisados com o auxílio do *Software Universal Analyser TA*.

4.1.10. Determinação das condições ótimas para a elaboração dos filmes de farelo de cúrcuma (Análise Multi-Resposta)

A determinação das condições ótimas para a elaboração dos filmes de farelo de cúrcuma com glicerol ou sorbitol foi realizada através da técnica de análise multi-resposta, seguindo o algoritmo proposto por Derringer & Suich (1980). Nessa abordagem, cada função resposta é transformada em uma função denominada de “desejabilidade”, g_i , compreendida no intervalo entre 0 e 1. Essa transformação depende de um julgamento (subjetivo) da importância do valor correspondente da resposta. A ponderação entre as “desejabilidades” é obtida através de sua média geométrica.

Supondo-se que cada uma das k variáveis resposta está relacionada às p variáveis independentes por uma relação funcional do tipo:

$$Y_i = f_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_p) + \varepsilon_i \quad [4.2]$$

$$i = 1, 2, \dots, k$$

O f_i representa a relação funcional entre Y_i e $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$, menos o termo ε_{ij} . Em geral assume-se que a esperança do erro aleatório é igual a zero ($E(\varepsilon_{ij})=0$), para cada i . Dessa forma, as respostas esperadas, η_i , podem ser relacionadas às p variáveis independentes por:

$$Y_i = f_i(X_1, X_2, X_3, \dots, X_p) \quad [4.3]$$

Com $i = 1, 2, \dots, k$

Em geral a função f_i é desconhecida. O procedimento normalmente empregado é obter uma estimativa dessa função por técnicas de planejamento experimental e análise de regressão.

A função “desejabilidade” envolve a transformação de cada variável resposta (Y_i) a uma variável g_i que varia entre 0 e 1. As funções g_i individuais são então combinadas usando a média geométrica.

$$G = (g_1, g_2, \dots, g_k)^{1/k} \quad [4.4]$$

Onde:

$$g_i = \frac{Y_i - Y_{\min}}{Y_{\max} - Y_{\min}} \quad [4.5]$$

sendo $Y_{\max}$, $Y_{\min}$ são os valores máximos e mínimos medidos.

Esse valor único de G fornece a desejabilidade global das respostas combinadas. Esse valor G , também está compreendido no intervalo entre $[0,1]$ e aumentarão à medida que o balanceamento entre as respostas se tornem mais otimizadas. A função G torna-se nula se qualquer g_i for igual à zero, ou seja, se qualquer resposta for inaceitável.

Em essência, a função “desejabilidade” condensa uma otimização de várias respostas em um problema com uma única função resposta (G), que pode ser maximizada ou minimizada com técnicas de análise univariada.

A função G de desejabilidade foi formulada a partir das respostas: tensão (T), alongação (E), solubilidade (S) e permeabilidade ao vapor de água dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e sorbitol. Para isso, primeiro a função g_i ($i=1, 2$ e 3) foi construída a partir dessas equações considerando os valores mínimos e máximos que permitam que g_i varie no intervalo de 0 a 1. Os valores mínimos e máximos foram obtidos a partir dos resultados experimentais. Definido os valores mínimo e máximo, considerou-se que para o caso da tensão e alongação desejamos que g_i aumente proporcionalmente a Y_i , mas no caso da solubilidade e permeabilidade ao vapor de água deseja-se que g_i aumente com o decréscimo de Y_i , isto é, deseja-se que g_i seja máximo

quando a solubilidade é mínima. Por isso a função **gi** (equação 4.5) deve ser redefinida como:

$$gi = \frac{Y_{\max} - Yi}{Y_{\max} - Y_{\min}} \quad [4.6]$$

4.2 Resultados e discussões

Inicialmente foi realizado o estudo do efeito do tipo e da concentração de plastificantes nos filmes de farelo de cúrcuma.

4.2.1 Caracterização dos filmes plastificados com glicerol e sorbitol

As propriedades mecânicas dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol em diferentes concentrações estão apresentadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Propriedades mecânicas dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e sorbitol.

Filmes	Espessura (μm)	Elongação (%)	Tensão (MPa)	Módulo de Young (MPa)
Glicerol 19 %	91,3 $\pm$ 5,9 ^{aA}	1,4 $\pm$ 0,1 ^{aA}	24,0 $\pm$ 0,0 ^{aA}	1178 $\pm$ 23 ^{aA}
Glicerol 22%	103,5 $\pm$ 2,5 ^{bA}	2,5 $\pm$ 0,1 ^{bA}	19,5 $\pm$ 0,1 ^{bA}	816 $\pm$ 28 ^{bA}
Glicerol 30%	111,3 $\pm$ 13,3 ^{bA}	4,1 $\pm$ 0,0 ^{cA}	15,1 $\pm$ 0,1 ^{cA}	752 $\pm$ 11 ^{cA}
Sorbitol 25%	65,9 $\pm$ 1,2 ^{aB}	1,8 $\pm$ 0,2 ^{aB}	38,5 $\pm$ 0,2 ^{aB}	2718 $\pm$ 19 ^{aB}
Sorbitol 30 %	87,9 $\pm$ 2,6 ^{bB}	2,8 $\pm$ 0,2 ^{bA}	20,8 $\pm$ 0,1 ^{bB}	886 $\pm$ 25 ^{bB}
Sorbitol 35 %	77,3 $\pm$ 1,3 ^{cB}	4,1 $\pm$ 0,3 ^{cA}	16,2 $\pm$ 0,3 ^{cB}	835 $\pm$ 2 ^{cB}

a,b,c: letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as diferentes concentrações para um mesmo plastificante ($p < 0,05$) A,B: letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa entre os filmes com diferentes plastificantes e concentrações próximas. ($p < 0,05$).

Para a Tabela 4.2 foi realizado o teste de Tukey para filmes plastificados com glicerol, com concentrações diferentes. Em relação à espessura, elongação, tensão e módulo de Young houve diferença significativa entre os filmes com diferentes concentrações de glicerol ($p < 0,05$). Realizando o Teste de Tukey para os filmes plastificados com sobitol em diferentes concentrações, também foi obtida diferença significativa. Nota-se que mesmo em altas concentrações de plastificantes, os filmes de farelo de cúrcuma possuem baixa elongação quando comparado a filmes de amido e

proteína encontrados na literatura, pois o efeito plastificante do glicerol ou sorbitol foi minimizado devido à configuração estrutural das macromoléculas presentes no farelo (celulose, hemicelulose, lignina, proteína e amido) que formam a matriz do filme. O teste de Tukey foi realizado para comparar os filmes plastificados com glicerol e sorbitol em concentrações próximas. Os filmes plastificados com sorbitol foram mais resistentes à ruptura do que os filmes plastificados com glicerol, apresentando maiores valores de tensão e módulo de Young. Entretanto, não houve diferença significativa na elongação dos filmes em função do tipo de plastificante. Apesar de ter sido relatado por outros autores um maior efeito plastificante do glicerol frente ao sorbitol (MALI et al., 2005; TAPIA-BLÁCIDO et al. 2005, MULLER et al., 2008; entre outros) nos filmes de farelo de cúrcuma não foi observado o maior efeito plastificante do glicerol devido à conformação estrutural tão complexa deste filme.

4.2.2. Solubilidade em água, permeabilidade ao vapor d'água e umidade dos filmes

Na Tabela 4.3 apresentam-se os valores de solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e umidade dos filmes de farelo de cúrcuma.

Tabela 4.3. Solubilidade, PVA e umidade dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e sorbitol.

Plastificante	Concentração (%)	Solubilidade (%)	PVAx10 ⁻¹⁰ (g.m ⁻¹ .s ⁻¹ .Pa ⁻¹)	Umidade (%)
Glicerol	19	9,87 ± 0,56 ^{aA}	1,58±0,14 ^{aA}	26,96±2,46 ^{aA}
	22	29,69 ± 1,91 ^{bA}	1,91±0,14 ^{bA}	20,42±1,80 ^{bA}
	30	33,77 ± 3,60 ^{bA}	2,69±0,09 ^{cA}	35,20±1,26 ^{cA}
Sorbitol	25	35,10 ± 2,34 ^{aB}	0,90±0,14 ^{aB}	8,36±0,17 ^{aB}
	30	27,08 ± 2,10 ^{bB}	0,64±0,67 ^{bB}	9,25±0,01 ^{bB}
	35	22,10 ± 5,23 ^{bB}	0,33±0,11 ^{cB}	10,00±0,09 ^{cB}

a,b,c: letras minúsculas diferentes na mesma coluna representam diferença significativa entre as diferentes concentrações para um mesmo plastificante (p<0,05) A,B: letras maiúsculas diferentes representam diferença significativa entre os filmes com diferentes plastificantes e concentrações próximas. (p<0,05).

Foi realizado o teste de Tukey para filmes plastificados com glicerol e sorbitol em diferentes concentrações. Em relação à solubilidade, o filme elaborado com 19%

sobre a massa de farelo apresentou menor solubilidade do que os filmes elaborados com maior concentração de glicerol (22 e 30% de glicerol sobre a massa de farelo). Resultados semelhantes foram relatados por Gontard *et al.* (1993), em filmes de proteína e por Mali *et al.* (2004), em filmes de amido de inhame. Entretanto, para os filmes plastificados com sorbitol, menor solubilidade foi obtida para o filme com maior concentração de sorbitol (35% sob a massa de farelo). Para os demais parâmetros, permeabilidade ao vapor de água e umidade, houve diferença significativa entre as diferentes concentrações de glicerol e também para os filmes com diferentes concentrações de sorbitol. Quanto maior a concentração de glicerol no filme, maior foi o valor de permeabilidade ao vapor de água. De acordo com McHugh e Krochta (1994), com o incremento do teor de plastificantes hidrofílicos, como é o caso do glicerol que se liga às moléculas do biopolímero, há um aumento da mobilidade e diminuição da densidade entre as suas moléculas, o que facilita a transmissão dos gases através do material. De acordo com Martelli *et al.* (2006), o aumento da PVA dos filmes com maior quantidade de plastificante deve-se ao seu caráter hidrofílico, o que aumenta a sorção de moléculas de água. Os filmes com sorbitol tiveram comportamento inverso ao do glicerol, o aumento da concentração deste plastificante promoveu uma diminuição da PVA.

O teste de Tukey também foi realizado para comparar os filmes plastificados com glicerol e sorbitol em concentrações próximas, e foi observado que existe diferença significativa na solubilidade, PVA e umidade dos filmes elaborados com os dois tipos de plastificantes ($p < 0,05$). Em geral, os filmes plastificados com sorbitol foram menos permeáveis ao vapor de água e apresentaram menor teor de umidade do que os filmes com glicerol. Em filmes de amido de mandioca, farinha de amaranto e de gelatina também foi observado este comportamento quando comparado os dois tipos de plastificantes (TAPIA-BLACIDO *et al.*, 2011; SOBRAL *et al.*, 2001; THOMAZINE, CARVALHO e SOBRAL, 2005, VICENTINI, 2003;). É sabido que o caráter higroscópico do plastificante afeta a permeabilidade ao vapor de água dos biofilmes (SOBRAL, SANTOS e GARCIA, 2005). Assim, de acordo com Donhowe e Fenema (1992), quanto maior a afinidade do plastificante pela água, maior será o intumescimento da matriz do filme.

Por apresentar uma baixa solubilidade em água podem-se utilizar estes filmes para alimentos com alta atividade de água, ou mesmo para se evitar a transpiração de produtos frescos (MONTERREY-QUINTERO e SOBRAL, 1998).

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura

As microestruturas apresentadas nas Figuras 4.2 e 4.3 correspondem à seção transversal e superficial dos filmes das frações de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol em diferentes concentrações. Ambos os filmes apresentaram uma superfície rugosa, com presença de poros e de aglomerados, evidenciando também a presença de grânulos de amido inchados na superfície do filme. Esta superfície evidencia uma estrutura pouco homogênea e pouco contínua quando comparada com filmes de amido ou de proteína da literatura devido à presença de fibras neste material. As micrografias da seção transversal dos filmes plastificados com glicerol e sorbitol tiveram na menor concentração uma estrutura mais compacta e coesa do que para as outras concentrações. Dessa forma, observa-se nestas Figuras 4.2 e 4.3 que os filmes com menor concentração de plastificante apresentaram maior tensão na ruptura devido à presença dessa estrutura mais compacta. Comparando o efeito dos plastificantes, nota-se que para os filmes plastificados com sorbitol há a presença de uma estrutura mais compactada do que para o glicerol, sendo coerente com os valores encontrados para a tensão, pois filmes com sorbitol são mais resistente e menos alongáveis que os plastificados com glicerol.

Figura 4.2. Microestrutura por MEV dos filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com glicerol (a) seção transversal, (b) superfície. (1) 19%, (2) 22%, (3) 30%.

Figura 4.3. Microestrutura por MEV dos filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com sorbitol (c) seção transversal, (d) superfície. (1) 19%, (2) 22%, (3) 30%.

4.2.4 Difração de raios-X dos filmes

Na Figura 4.4 apresentam-se os difratogramas para os filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol. No difratograma apresentado na Figura 4.4 (b) para os filmes plastificados com sorbitol há a presença dos cinco picos, um mais acentuado por volta de 17° e os picos menores por volta de 5° , 15° , 22° e 24° com diferentes intensidades de difração, sugerindo que se trata de estruturas semi-cristalinas com diferentes graus de organização molecular. No entanto, para o difratograma apresentado na Figura 4.4(a), apresentou os mesmos picos do difratograma apresentado na Figura 4.4(b), mas o pico em 22° foi muito mais intenso. Isso pode ser

devido a contribuição da estrutura nativa da celulose do tipo I como reportado por Nishino et al. (2004).

Figura 4.4. Difratomogramas de raios-X dos filmes plastificados com diferentes concentrações de glicerol (a) e de sorbitol (b).

A partir dos difratogramas de raios X obtidos para os materiais extraídos foram calculados os índices de cristalinidade, que representam a razão entre a área do pico de difração e a área total de difração. Os índices estão apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Índice de cristalinidade (%) dos filmes plastificados com glicerol e com sorbitol.

Amostra		Índice de cristalinidade (%)
Glicerol	19 %	11,84
	22 %	13,42
	30 %	10,78
Sorbitol	25 %	12,69
	30 %	13,98
	35 %	14,64

Os baixos valores de índice de cristalinidade indicam a presença de componentes amorfos: celulose amorfa, hemicelulose e lignina. Nota-se que a adição de plastificante, no caso do sorbitol, aumentou a cristalinidade do filme, já para o glicerol não houve linearidade do aumento da concentração com o índice de cristalinidade do filme. Os plastificantes ocupam os espaços vazios da matriz filmogênica gerando um maior ordenamento dos componentes presentes, conforme ocorreu como sorbitol. Assim como foi obtido na caracterização dos filmes, o sorbitol está atuando de forma a aumentar a força de interação entre as estruturas, promovendo um maior ordenamento e consequente diminuição da elongação. Para filmes com glicerol, há presença de menor índice de cristalinidade do que para os filmes de sorbitol, pois este resultado vai de acordo com a caracterização mecânica obtida para estes filmes.

4.2.5 Resultados do planejamento experimental 2²

4.2.5.1. Propriedades mecânicas, ópticas, permeabilidade ao vapor d'água, umidade e solubilidade dos filmes.

Nas Tabelas 4.5 e 4.6 são apresentados os valores da tensão e elongação na ruptura, Módulo de Young, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, umidade e opacidades dos filmes plastificados com glicerol e sorbitol elaborados segundo o planejamento fatorial completo 2². As concentrações de plastificante escolhidas para a otimização foram de 22% glicerol/100 g de farelo e de 30 % sorbitol/100 g de farelo por apresentarem melhores propriedades de barreira e propriedades funcionais do que as outras concentrações estudadas.

Tabela 4.5. Resultados do planejamento 2² dos filmes plastificados com glicerol.

T (X ₁)*	pH (X ₂)*	TS (MPa)	E (%)	MY (MPa)	S(%)	PVA (g.mm.h ⁻¹ .m ⁻² .kPa)	U (%)	Op.(%)
80 (-1)	7 (-1)	6,3±0,6	1,2 ±0,1	765,9±15,2	32,3±0,3	0,483 ±0,07	15,6 ±0,6	15,9± 0,2
80 (-1)	9 (+1)	9,2±0,3	1,5±0,3	875,0±15,7	34,7 ±0,5	0,283 ±0,06	15,2 ±1,4	14,4± 1,0
90 (+1)	7 (-1)	10,1±0,5	1,2±0,3	1027,9 ±84,1	37,7 ±0,9	0,261 ±0,08	16,5 ±0,7	27,5± 0,6
90 (+1)	9 (+1)	9,5±1,9	1,4±0,2	814,2 ±15,0	42,1 ±0,5	0,360 ±0,02	16,4 ±1,1	10,4± 0,4
78 (-1,414)	8 (0)	7,8±0,2	1,1±0,1	849,5±13,6	35,1 ±0,3	0,414 ±0,01	19,4 ±1,5	12,7± 0,8
92(+1,414)	8 (0)	12,7±2,3	1,1±0,5	1105,9 ±65,0	41,6 ±1,5	0,450 ±0,08	14,6 ±1,1	11,9± 0,5
85 (0)	6,59(-1,414)	3,6±0,4	1,2±0,5	388,7±68,5	38,3 ±0,6	0,335 ±0,05	16,6 ±1,6	21,1± 0,7
85 (0)	9,41(+1,414)	4,2±0,5	3,2±0,1	246,8 ±46,8	41,8 ±1,9	0,236 ±0,03	16,6 ±1,2	15,9± 0,4
85 (0)	8 (0)	8,8±0,5	2,3±0,1	539,7 ±68,1	33,5 ±1,6	0,300 ±0,12	16, 9 ±2,0	15,0± 0,6
85 (0)	8 (0)	8,9±1,0	2,0±0,2	643,7 ±65,5	32,7 ±0,6	0,300 ±0,04	16,5 ±1,2	15,5 ±1,4
85 (0)	8 (0)	8,3±1,9	2,1±1,0	566,5±23,4	32,5 ±1,0	0,303 ±0,11	16,0 ±1,1	15,5 ±1,5

*X1, X2: variáveis codificadas, TS: tensão na ruptura, E: elongação na ruptura, MY: módulo de Young, PVA: permeabilidade ao vapor de água, U: umidade, Op: opacidade.

Na Tabela 4.6, encontram-se os resultados do planejamento para filmes plastificados com sorbitol.

Tabela 4.6. Resultados do planejamento 2² dos filmes plastificados com sorbitol.

T (X ₁)*	pH (X ₂)	TS (MPa)	E (%)	MY (MPa)	S(%)	PVA (g.mm.h ⁻¹ .m ⁻² .kPa)	U (%)	Opacida de (%)
80 (-1)	7 (-1)	5,7±1,4	0,69±0,3	527,1±15,2	39,34±1,9	0,178±0,004	9,1±0,4	20,9±0,1
80 (-1)	9 (+1)	15,5±0,5	0,76±0,1	1811,6±39,6	42,41±9,4	0,400±0,07	8,9±0,2	15,0±0,2
90 (+1)	7 (-1)	11,5±2,9	0,72±0,2	1362,4±15,6	45,5±0,5	0,186±0,20	8,9±0,1	11,4±0,5
90 (+1)	9 (+1)	19,5±2,8	1,20±0,1	1857,1±99,8	38,94±1,9	0,220±0,03	8,7±0,1	14,4±3,0
78 (-1,414)	8 (0)	6,3±2,4	1,15±0,1	601,5±92	44,72±2,8	0,594±0,02	11,0±0,1	21,3±1,1
92(+1,414)	8 (0)	13,7±2,6	1,97±0,4	973,0±94,8	45,68±0,8	0,304±0,06	10,8±0,1	6,9±0,2
85 (0)	6,59(-1,414)	2,8±0,3	0,62±0,1	462,1±27,2	44,72±5,4	0,100±0,04	0,5±0,1	22,5±0,1
85 (0)	9,41(+1,414)	13,4±3,1	0,61±0,2	2053,0±284	37,76±5,4	0,190±0,10	7,6±0,2	15,3±0,4
85 (0)	8 (0)	17,4±4,8	1,67±0,2	1367,0±121	36,85±0,2	0,214±0,11	9,0±0,2	11,8±1,1
85 (0)	8 (0)	18,0±3,7	1,56±0,2	1511,0±133	35,49±0,1	0,216±0,05	9,0±0,1	11,8±0,2
85 (0)	8 (0)	16,9±1,4	1,59±0,2	1491,1±201	37,73±0,2	0,216±0,007	9,0±0,1	12,1±0,1

*X1, X2: variáveis codificadas, TS: tensão na ruptura, E: elongação na ruptura, MY: módulo de Young, PVA: permeabilidade ao vapor de água, U: umidade.

Os efeitos da temperatura do aquecimento (Ta), pH da solução filmogênica (pH) e da interação TaxpH sobre as propriedades mecânicas e funcionais dos filmes plastificados com glicerol ou sorbitol estão apresentados na Tabela 4.7.

4.2.5.2 Análise dos efeitos das condições de processo sobre as propriedades dos filmes de farelo de cúrcuma.

Os resultados descritos nas Tabelas 4.5 e 4.6 permitiram a obtenção dos efeitos das condições de processo (temperatura de aquecimento -Ta e pH da solução) e suas interações sobre as propriedades mecânicas, ópticas, solubilidade, permeabilidade ao vapor d'água e umidade. Os efeitos foram analisados considerando um nível de confiança de 95%. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Efeito dos fatores sobre as variáveis estudadas segundo o planejamento 2^2 para os filmes plastificados com glicerol ou sorbitol.

Variável	Fator	Efeito	
		Glicerol	Sorbitol
Tensão (MPa)	Média	8,80	17,44
	Ta	2,76	5,04
	pH	0,79	8,22
	Ta x pH	-1,75	-0,90
Elongação (%)	Média	2,13	1,61
	Ta	0,05	0,40
	pH	1,06	0,13
	Ta x pH	0,100	0,20
Módulo de Young (MPa)	Média	549,92	1456,3
	Ta	140,96	351,6
	pH	-76,32	1007,3
	Ta x pH	-161,40	-394,9
Solubilidade (%)	Média	32,90	36,7
	Ta	5,50	1,0
	pH	2,94	-3,3
	Ta x pH	1,00	-4,8
PVA ($\text{g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{kPa}^{-1}$)	Média	0,30	0,215
	Ta	-0,024	-0,145
	pH	-0,060	0,088
	Ta x pH	0,149	-0,094
Umidade (%)	Média	16,27	9,03
	Ta	-1,17	-0,18
	pH	-0,12	-0,40
	Ta x pH	0,15	-0,02
Opacidade (%)	Média	15,3	11,9
	Ta	1,6	-7,6
	pH	-6,5	-3,2
	Ta x pH	-7,8	4,4

Na Tabela 4.7 observa-se que para os filmes plastificados com glicerol, a temperatura de aquecimento (T_a) afeta significativamente ($p < 0,05$) e em forma positiva à tensão na ruptura, Módulo de Young, solubilidade e opacidade do filme. Isto significa que um aumento na temperatura produz um aumento nos valores destas variáveis estudadas. Entretanto, um aumento na temperatura causa uma diminuição nos valores de permeabilidade ao vapor de água e umidade dos filmes. Então, pode-se dizer que em altas temperaturas obtêm-se filmes mais resistentes à ruptura, menos permeáveis, porém mais opacos. Por outro lado, o pH também apresentou influência significativa ($p < 0,05$) sobre os valores de tensão, elongação, Módulo de Young, solubilidade, PVA e opacidade dos filmes. Entretanto, não apresentou influência significativa sobre os valores de umidade ($p > 0,05$). Assim, um aumento do pH provocou aumento nos valores de tensão e elongação na ruptura, assim como também na solubilidade dos filmes. Um comportamento diferente foi observado para os valores de PVA, Módulo de Young e opacidade, os quais diminuíram com o aumento do pH da solução filmogênica. Pode-se dizer que em maiores valores de pH obtêm-se filmes mais resistentes, flexíveis, solúveis, porém menos permeáveis e menos opacos.

Para os filmes plastificados com sorbitol, observa-se que a temperatura de aquecimento e o pH afetaram significativamente aos valores de tensão na ruptura dos filmes em forma positiva. Pode-se dizer que o aumento da temperatura dentro do intervalo estudado provocou um aumento em média de 5,04 MPa no valor da tensão. Dessa mesma forma, um aumento do pH também provocou um aumento de 8,22 MPa no valor da tensão. Entretanto, a interação $T_a \times \text{pH}$ não apresentou efeito significativo sobre o valor da tensão na ruptura dos filmes.

Por outro lado, para a elongação na ruptura, só a temperatura de aquecimento (T_a) apresentou efeito significativo ($p < 0,05$) sobre esta variável. Assim, um aumento da temperatura provocou um aumento de 0,4% no valor da elongação. Sendo este valor baixo para esta variável, pois os filmes foram pouco elongáveis em todas as condições estudadas, quando comparado com os filmes de proteína e de amido relatados na literatura (TAPIA- BLÁCIDO et al., 2005, DENAVI et al., 2009, TAPIA-BLÁCIDO et al., 2011, ANDRADE-MAHECHA et al 2012). A temperatura de aquecimento e o pH influenciaram significativamente sobre o Módulo de Young ($p < 0,05$). Um aumento na temperatura e pH provocou um aumento em média de 351,6 MPa e 1007,3 MPa no valor de Módulo de Young, respectivamente. A temperatura não apresentou efeito

significativo sobre a solubilidade, mas afetou negativamente à permeabilidade ao vapor de água dos filmes. Isto é, um aumento na temperatura de aquecimento diminuiu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com sorbitol, em $0,50 \text{ g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{kPa}^{-1}$. Entretanto, o pH apresentou um comportamento inverso quando comparado com a temperatura, pois um aumento no pH provocou um aumento no valor de PVA, em média de $0,12 \text{ g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{kPa}^{-1}$. Por outro lado, a interação destas variáveis (Ta x pH) teve efeito significativo sobre os valores de PVA ($p<0,05$). Um aumento no valor de interação provocou uma diminuição no valor de solubilidade e PVA. A opacidade dos filmes plastificados com sorbitol também foi afetada significativamente pelo aumento da temperatura de aquecimento e do pH da solução filmogênica. Assim, o aumento da temperatura e pH causou uma diminuição na opacidade dos filmes. O efeito das variáveis estudadas (T e pH) foi semelhante para a umidade dos filmes.

Segundo a análise de variância (ANOVA), os modelos de segunda ordem obtidos para a tensão (TS) e elongação na ruptura (E), assim como para o Módulo de Young (MY), solubilidade (S), permeabilidade ao vapor de água (PVA) e opacidade (Opa) foram estatisticamente significativos e preditivos ($p<0,05$), sendo o $F_{\text{tabelado}} > F_{\text{calculado}}$. O modelo obtido para a umidade não foi estatisticamente significativo nem preditivo para os filmes plastificados com glicerol. Os modelos estão sendo mostrados nas Equações 4.2-4.7 para os filmes com glicerol e Equações 4.8-4.14 para os filmes com sorbitol.

Modelo codificado:

Filmes com glicerol

$$\text{TS} = 8,80 + 1,38X_1 + 0,39X_2 + 1,15X_1^2 - 2,02X_2^2 - 0,88X_1X_2 \quad R_2=0,90 \quad [4.2]$$

$$\text{E} = 2,14 + 0,53X_2 - 0,54X_1^2 \quad R_2=0,92 \quad [4.3]$$

$$\text{MY} = 549,92 + 70,48X_1 - 38,16X_2 + 269,72X_1^2 - 60,35X_2^2 - 80,70X_1X_2 \quad R_2=0,85 \quad [4.4]$$

$$\text{S} = 32,90 + 2,75X_1 + 1,47X_2 + 2,10X_1^2 + 2,95X_2^2 \quad R_2=0,90 \quad [4.5]$$

$$\text{PVA} = 0,30 - 0,012X_1 - 0,0303X_2 + 0,0629X_1^2 - 0,01X_2^2 + 0,0745X_1X_2 \quad R_2=0,94 \quad [4.6]$$

$$\text{Opa} = 15,33 + 0,813X_1 - 3,243X_2 - 1,097X_1^2 + 1,984X_2^2 - 3,895X_1X_2 \quad R_2=0,86 \quad [4.7]$$

Filmes com sorbitol

$$TS = 17,44 + 2,52X_1 + 4,11X_2 - 2,72X_1^2 - 3,67X_2^2 \quad R_2=0,90 \quad [4.8]$$

$$E = 1,528 + 0,203X_1 - 0,533X_2^2 \quad R_2 = 0,90 \quad [4.9]$$

$$MY = 1449,18 + 175,78X_1 + 503,67X_2 - 240,55X_1^2 - 197,45X_1X_2 \quad R_2 = 0,90 \quad [4.10]$$

$$S = 36,69 - 1,67X_2 + 3,84X_1^2 + 1,86X_2^2 - 2,41X_1X_2 \quad R_2=0,90 \quad [4.11]$$

$$PVA = 0,215 - 0,0727X_1 + 0,103X_1^2 \quad R_2 = 0,80 \quad [4.12]$$

$$U = 9,03 - 0,092X_1 - 0,201X_2 + 0,78X_1^2 - 0,62X_2^2 \quad R_2 = 0,92 \quad [4.13]$$

$$Opa = 11,93 - 3,805X_1 - 1,61X_2 + 0,825X_1^2 + 3,22X_2^2 + 2,22X_1X_2 \quad R_2 = 0,91 \quad [4.14]$$

A partir destes modelos apresentados foram obtidas as superfícies de resposta para cada uma das variáveis significativas. A Figura 4.5 apresenta as superfícies de resposta para as variáveis: tensão na ruptura, alongação e Módulo de Young para os filmes plastificados com glicerol.

Na Figura 4.5 observa-se que maiores tensões foram obtidas em temperaturas > 90°C e pH na faixa de 6,6-8 (Figura 4.5a). Este mesmo comportamento pode ser observado para o Módulo de Young (Figura 4.5b). Entretanto, nestas condições de temperatura e pH, os filmes apresentam menores valores de alongação. Pode-se dizer que filmes mais resistentes apresentam menos alongação. Por outro lado, maiores alongações podem ser obtidas em valores de temperatura na faixa de 80°C-90°C e pH na faixa de 8,5-9,4 (Figura 4.5c).

A Figura 4.6 apresenta as superfícies de resposta para solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e solubilidade para os filmes plastificados com sorbitol. Observa-se que a solubilidade apresentou uma região de mínimo valor na faixa de temperatura de 78°C-85°C e pH de 7,2-8,5 (Figura 4.6.a). Entretanto, o PVA não apresentou uma região de mínimo, mas mostrou que menores valores de PVA podem ser obtidos em altas temperaturas e menores valores de pH, assim como quando o filme é elaborado usando baixas temperaturas e maiores valores de pH (Figura 4.6.b). Com relação à opacidade, observa-se que filmes mais opacos podem ser obtidos usando altas temperaturas de aquecimento (85°C-92°C) e baixos valores de pH (6,6-7,5) (Figura 4.6.c)

Figura 4.5. Superfície de resposta da tensão na ruptura (a), elongação (b) e Módulo de Young (c) dos filmes plastificados com glicerol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução filmogênica.

Figura 4.6. Superfície de resposta da solubilidade (a) opacidade (b) e permeabilidade a d'água (c) plastificados com glicerol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução filmogênica.

As superfícies de resposta da tensão, elongação e Módulo de Young dos filmes da fração de cúrcuma plastificados com sorbitol são mostradas na Figura 4.7. Nota-se que a tensão na ruptura apresenta uma região de máximo valor na faixa de temperatura de 85°C-90°C e pH de 7,5-9,4 (Figura 4.7a). Entretanto a elongação e o Módulo de Young não apresentam uma região de máximo valor, só uma tendência de que maiores valores de elongação podem ser obtidos em todo o intervalo de temperatura estudada e pH entre 7,5-9 (Figura 4.7b). Por outro lado, para o Módulo de Young também pode ser

trabalhado no intervalo de temperatura estudado e $\text{pH} > 8$ para obter maiores valores de módulo de Young nos filmes plastificados com sorbitol (Figura 4.7c).

Figura 4.7. Superfície de resposta da tensão na ruptura (a), alongação (b) e Módulo de Young (c) dos filmes plastificados com sorbitol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução filmogênica.

Na Figura 4.8 são mostradas as superfícies de resposta para a solubilidade, PVA, umidade e opacidade dos filmes plastificados com sorbitol. Observa-se que a solubilidade apresenta uma região de mínimo valor na faixa de T entre 82°C -87°C e $\text{pH} > 7,5$. Entretanto, filmes mais permeáveis ao vapor de água podem ser obtidos trabalhando em condições de baixas temperaturas de aquecimento e $\text{pH} > 8$. Por outro

lado, filmes mais opacos são obtidos em baixas temperaturas de aquecimento e pH 6,6-7,5.

Figura 4.8. Superfície de resposta da Solubilidade (a), PVA (b), Umidade (c) e Opacidade (d) dos filmes plastificados com sorbitol em função à temperatura de aquecimento e pH da solução.

A otimização das condições do processo para elaboração de filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com glicerol ou sorbitol foi realizada através da técnica de análise multi-resposta, seguindo o algoritmo proposto por Derringer & Suich (1980). Nesta técnica é construída a função desejabilidade (G) a partir dos modelos obtidos para as variáveis estudadas. Seguidamente, esta função foi maximizada utilizando o software Mathematica 5.0.

Foram consideradas as variáveis: tensão na ruptura, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e opacidade para construir a função desejabilidade (Equações 4.15 e 4.16). Na otimização pretende-se obter as condições ótimas para obter filmes mais resistentes na ruptura, e com baixa solubilidade, permeabilidade ao vapor de água e opacidade. Portanto, a solubilidade, PVA e opacidade foram minimizadas.

Filmes plastificados com glicerol

$$G = \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{9,1}\right) \cdot (5,2 + 1,379 \cdot X_1 + 1,151 \cdot X_1^2 + 0,394 \cdot X_2 - 2,025 \cdot X_2^2 - 0,875 \cdot X_1 \cdot X_2)\right]^9} \cdot \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{9,8}\right) \cdot (9,2 + 2,75 \cdot X_1 + 2,10 \cdot X_1^2 - 1,469 \cdot X_2 - 2,950 \cdot X_2^2)\right]^9} \cdot \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{0,247}\right) \cdot (0,183 + 0,012 \cdot X_1 - 0,0629 \cdot X_1^2 + 0,0303 \cdot X_2 + 0,0100 \cdot X_2^2 - 0,0745 \cdot X_1 \cdot X_2)\right]^9} \cdot \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{17,07}\right) \cdot (12,137 - 0,813 \cdot X_1 + 1,097 \cdot X_1^2 + 3,243 \cdot X_2 - 1,984 \cdot X_2^2 + 3,895 \cdot X_1 \cdot X_2)\right]^9} \quad [4.15]$$

Filmes plastificados com sorbitol

$$G = \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{16,71}\right) \cdot (14,64 + 2,52 \cdot X_1 - 2,716 \cdot X_1^2 + 4,113 \cdot X_2 - 3,764 \cdot X_2^2)\right]^9} \cdot \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{10,19}\right) \cdot (8,99 - 3,837 \cdot X_1^2 + 1,667 \cdot X_2 - 1,857 \cdot X_2^2 + 2,407 \cdot X_2)\right]^9} \cdot \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{0,474}\right) \cdot (0,3786 + 0,0727 \cdot X_1 - 0,1029 \cdot X_1^2)\right]^9} \cdot \sqrt[4]{\left[\left(\frac{1}{15,55}\right) \cdot (10,54 + 3,805 \cdot X_1 - 0,825 \cdot X_1^2 + 1,61 \cdot X_2 - 3,223 \cdot X_2^2 - 2,222 \cdot X_1 \cdot X_2)\right]^3} \quad [4.16]$$

Os valores de temperatura e pH obtidos na otimização desta função foram T = 84,5°C e pH = 8,2 para os filmes plastificados com glicerol, e T=86,7°C e pH=8,5 para os filmes plastificados com glicerol. Na próxima etapa serão elaborados filmes nestas condições de pH e T, os quais serão caracterizados para realizar a validação dos modelos obtidos para a tensão, solubilidade, PVA e opacidade.

Validação experimental das condições de processo ótimas

Os resultados obtidos da validação experimental para os filmes de farelo de cúrcuma com sorbitol e com glicerol estão apresentados na Tabela 4.8. Com relação aos valores de desvio relativo (%DR) obtidos para cada variável resposta, considerou-se satisfatória a metodologia de otimização empregada (combinação de variáveis escolhidas com sua respectiva faixa de resposta).

Tabela. 4.8. Resultados da validação experimental das condições ótimas para a elaboração de filmes de farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) com glicerol.

Propriedade	Valor predito (ótimo)	Valor experimental ^a	DR ^b (%)
Tensão (MPa)	8,71	8,88±1,66	1,93
Elongação (%)	2,21	1,97± 0,33	-12,18
PVA	0,296	0,352± 0,05	15,91
Solubilidade (%)	32,74	37,23±1,95	12,06

^a Valores obtidos nas condições ótimas: 22 % (Cs); T= 84,5°C ; pH = 8,2

^b Desvio relativo = [(valor experimental – valor predito)/valor experimental]*100

Tabela 4.9. Resultados da validação experimental das condições ótimas para a elaboração de filmes de farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa* L.) com sorbitol.

Propriedade	Valor predito (ótimo)	Valor experimental ^a	DR ^b (%)
Tensão (MPa)	19,11	17,99±0,76	-6,23
Elongação (%)	1,449	1,758± 0,530	17,58
PVA	0,166	0,203± 0,02	18,23
Solubilidade (%)	38,13	36,32±0,75	-4,75

^a Valores obtidos nas condições ótimas: 30 % (Cs); T=86,7°C e pH=8,5.

^b Desvio relativo = [(valor experimental – valor predito)/(valor experimental)]*100

4.2.3 Análise da atividade antioxidante por HPLC e por DPPH

As amostras dos filmes plastificados com glicerol e sorbitol foram analisadas por HPLC para estudo da atividade antioxidante destes materiais. Os cromatogramas dos pigmentos extraídos dos filmes são apresentados abaixo.

Figura 4.9. Cromatogramas das amostras dos filmes preparados com (a) Glicerol e (b) Sorbitol.

Abaixo são apresentados os cromatogramas sobrepostos da amostra de filme preparado com glicerol e da amostra de extrato oleoso da cúrcuma.

Figura 4.10. Sobreposição dos cromatogramas das amostras de (a) glicerol e (b) extrato oleoso.

Percebe-se que as curvas são semelhantes, embora apresentem intensidades diferentes devido à diferença na concentração das amostras, estando a amostra do extrato com elevada concentração de curcumina (região de 20 minutos) quando comparada à amostra do filme preparado com glicerol. Entretanto, os compostos presentes nas duas amostras são bastante semelhantes.

Construiu-se o cromatograma apresentado na Figura 4.11 com duas curvas sobrepostas, uma correspondente ao filme preparado com glicerol e outra correspondente ao filme preparado com sorbitol.

Figura 4.11. Sobreposição dos cromatogramas das amostras de filme preparadas com (a) sorbitol e (b) glicerol.

Na Figura 4.11 se nota a semelhança dos picos dos dois cromatogramas também é notável nesta sobreposição, confirmando a presença de compostos semelhantes nas duas amostras. Porém, novamente as intensidades dos picos encontram-se desiguais, sendo que a amostra preparada com sorbitol apresentou maior concentração de curcumina, quando comparada com a amostra de glicerol. Tal fato está de acordo com os resultados obtidos na análise por DPPH para as duas amostras, uma vez que a amostra preparada com glicerol apresentou 46% de AA e a amostra preparada com sorbitol 50,8% de AA.

4.2.4 Espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR)

Na Figura 4.12 encontra-se o espectro absorção de infravermelho dos filmes otimizados de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol.

Figura 4.12. Espectroscopia dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol.

Os espectros obtidos para os filmes ótimos de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol apresentaram as mesmas bandas de absorção. Foi observado uma ampla banda característica do alogamento-OH na região entre 3600 cm^{-1} a 3000 cm^{-1} . A banda em 2919 cm^{-1} é devido à presença de ligações C-H dos grupos metila ou metileno presentes em hemicelulosas e ligninas obtidas a partir de resíduos agrícolas (ALRIOLS et al., 2009; SUN et al., 2011). A presença de bandas em torno de 2850 cm^{-1}

ocorre devido a presença do alongamento C-H de ligninas e ceras (GAÑAN et al., 2004; XU et al., 2007). A banda observada em 1632 cm^{-1} tem sido associada à deformação C=C do anel de benzeno característico de lignina, também observado por Bilba e Ouensanga (1996) em bagaço de cana, mas também tem sido reportada por outros autores como banda carboxila associada à celulose (TOMCZAK et al., 2007). As bandas observadas a 1513 cm^{-1} são características das vibrações do anel aromático da lignina como tem sido reportado por vários autores (BILBA e OUENSANGA, 1996; TOMCZAK et al., 2007; ALRIOLS et al., 2009; ZHAO e LIU, 2010; SUN et al., 2011). O ombro observado em 1368 cm^{-1} pode ser atribuído à flexão C-H simétrica da celulose (SUN et al., 2011), entretanto, outros autores atribuem esta banda aos grupos hidroxila fenólicos da lignina (ALRIOLS et al., 2009; ZHAO e LIU, 2010). O pequeno ombro observado a 1202 cm^{-1} é característico da presença de celulose na amostra como reportado por Jin et al. (2009).

O ombro observado entre as bandas 994 em 1077 cm^{-1} é associado à vibração da ligação C-OH e também é característico de estruturas amorfas (VICENTINI et al., 2005). Observa-se que este pico apresenta maior intensidade para os filmes plastificados com glicerol, o qual pode ser justificado pela estrutura mais amorfa promovida pela presença deste plastificante.

4.2.5 Microestrutura dos filmes ótimos

4.2.8.1 Microscopia eletrônica de varredura

Na Figura 4.13 e 4.14 apresentam-se as micrografias dos filmes ótimos de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol, respectivamente.

Figura 4.13. Microscopia da seção transversal (a) e superficial (b) dos filmes ótimos plastificados com glicerol.

Figura 4.14. Microscopias da seção transversal (a) e superficial (b) dos filmes ótimos plastificados com sorbitol.

A microscopia da superfície dos filmes ótimos plastificados com glicerol e com sorbitol (Figura 4.13.b e Figura 4.14b, respectivamente) apresentaram uma superfície com presença de poros e aglomerados, evidenciando uma estrutura não homogênea. Esse tipo de estrutura ocorre devido a presença de uma composição mista nestes materiais, assim há diferentes tipos de interações ocorrendo na matriz filmogênica. O filme ótimo plastificado com glicerol apresentou na micrografia da seção transversal (Figura 4.13.a) uma estrutura densa, com presença de rachaduras como consequência da secagem durante o tratamento da amostra. A microestrutura do filme ótimo plastificado com sorbitol apresentou uma superfície mais densa (Figura 4.14.a) do que a encontrada nos filmes com glicerol e com a presença de rachaduras também.

Embora as estruturas formadas pelo amido, proteína, lipídeos e fibras na matriz do filme de farelo de cúrcuma sejam semelhantes, existe diferença na presença de áreas mais abertas ou poros localizados dentro da matriz. A estrutura mais compactada no filme com sorbitol proporcionou menor elongação e maior tensão na ruptura do que para os filmes com glicerol. Para as duas amostras de filme, notou-se a presença de glóbulos de lipídeos e rachaduras por efeito da saída da água como consequência do acondicionamento da amostra.

\

4.2.8.2 Microscopia óptica

Com a microscopia óptica e com o auxílio de indicadores tem-se uma melhor elucidação do que são constituídas as soluções filmogênicas e do que ocorreu com os grânulos de amido nos filmes das frações de farelo de cúrcuma com a variação da temperatura de aquecimento e do pH. Para melhor visualização das estruturas presentes foram utilizados corantes como *Lugol* que cora a amilose em azul e a amilopectina por apresentar cadeias curtas, na presença de complexos estáveis não são identificadas, ficando avermelhadas. A celulose foi identificada pelo corante Vermelho do Congo que cora suas paredes e a lignina teve suas paredes coradas pelo corante Safranina.

T (X ₁)*	pH (X ₂)	Amilose	Celulose	Lignina
80 (-1)	7 (-1)
80 (-1)	9 (+1)
90 (+1)	7 (-1)
90 (+1)	9 (+1)
78 (-1,414)	8 (0)
92(+1,414)	8 (0)
85 (0)	6,59(-1,414)
85 (0)	9,41(+1,414)
85 (0)	8 (0)

Figura 4.15. Microscopia óptica das soluções filmôgenicas com aumento de 5 x.

Na Figura 4.15 nota-se que o efeito do aumento da temperatura para os grânulos de amido, provoca um maior rompimento dos grânulos de amido, ou seja, nota-se que a gelatinização está ocorrendo mais efetivamente. Em relação ao pH, os grânulos em meio ácido apresentaram um inchamento um pouco menor que em pH neutro devido a presença de íons H_3O^+ no meio que fez com que estes grânulos ficassem mais aglomerados por presença de interações hidrofóbicas. Assim, observa-se que a temperatura de 92°C e pH 8 ocorreu uma maior lixiviação da amilose por efeito da gelatinização do amido de cúrcuma.

Para os filmes corados com corante Vermelho do Congo, identificou presença de estruturas de celulose, e para soluções com pH e temperaturas de aquecimento maiores nota-se que houve ruptura dessas estruturas. Dessa forma, isso garante uma estrutura mais uniforme, com menor presença de aglomerados, garantindo uma maior coesão. Por fim, os filmes corados com Safranina, que identificam a lignina, apresentam também o mesmo comportamento que ocorreu para a celulose, em maiores temperaturas e pH provocou uma maior dispersão das estruturas de lignina, estando distribuídos uniformemente.

Os filmes ótimos plastificados com glicerol e com sorbitol foram corados com a solução *Lugol* para analisar a presença de amilose.

Figura 4.16. Microscopia óptica dos filmes com aumento de 5x.

De acordo com a Figura 4.17 pode-se observar que ambos os filmes não apresentaram uma superfície lisa, pois nota-se a presença de aglomerados com pequenas regiões com estruturas que apresentam certa afinidade. O filme ótimo plastificado com glicerol na presença do indicador *Lugol* apresentou coloração vermelha com a presença de pontos azuis intensos, indicando a presença de amilose e amilopectina. Posteriormente, com a secagem do biofilme, as cadeias de amilose tendem a aproximar-se, ocorrendo a retrodegração, que resulta na união destas amiloses por ligações de hidrogênio (BILIADERIS, 1991). Porém esta união na maioria das vezes não é completa, resultando espaços vazios onde estariam localizadas as outras estruturas presentes na matriz do filme de farelo de cúrcuma (proteína, celulose, hemicelulose ou lignina). Esta estrutura também foi observada para os filmes com sorbitol.

4.2.9 Difração de raios-X dos filmes

Na Figura 4.17 é apresentado o difratograma de raios-X obtidos para filmes otimizados de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol.

Figura 4.17. Difratogramas dos filmes de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e com sorbitol.

Na Figura 4.17 observaram-se cinco picos nos difratogramas de raios-X sendo um mais acentuado por volta de 17° e os picos menores por volta de 5° , 15° , 22° e 24°

com diferentes intensidades de difração, sugerindo que se trata de estruturas semicristalinas com diferentes graus de organização molecular.

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. Sendo assim, o índice de cristalinidade para o filme plastificado com glicerol foi de 36,63% e para o filme plastificado com sorbitol foi de 38,61 %.

4.3.10 Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Os termogramas obtidos por calorimetria diferencial de varredura (DSC) para os filmes ótimos de farelo de cúrcuma plastificados com glicerol e sorbitol estão apresentadas nas Figuras 4.18 e 4.19.

Figura 4.18. Termograma do filme de farelo de cúrcuma nas condições ótimas plastificado com glicerol.

Figura 4.19. Termograma do filme de farelo de cúrcuma nas condições ótimas plastificado com sorbitol.

Nota-se nestas endotermas a presença de duas Tgs (temperatura de transição vítrea) para os filmes plastificados com glicerol e uma Tg para os filmes plastificados com sorbitol. Ambos os filmes apresentaram um pico endotérmico em alta temperatura. Os valores de Tgs, T_o , T_m e ΔH dos filmes ótimos de farelo de cúrcuma são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.10. Valores de T_g , T_m e ΔH dos filmes ótimos de farelo de cúrcuma (*Cúrcuma longa L.*) plastificados com glicerol e sorbitol.

Filmes	T_{g1} (°C)	T_{g2} (°C)	T_m (°C)	ΔH^* (J/g)
Glicerol ótimo	-75,93	42,11	146,47	216,4
Sorbitol ótimo	-59,04	-----	149,73	192,3

Na Tabela 4.10 observa-se que a primeira T_{g1} ocorreu em temperaturas muito baixas para ambos os filmes, sendo menor para os filmes plastificados com glicerol (-75,9°C) quando comparado com os filmes plastificados com sorbitol (-59°C). A primeira Tg está relacionada à fração rica de plastificante. A segunda Tg ocorreu no

filme plastificado com glicerol em temperatura de 42,1°C, e pode ser atribuída à fase rica nos polímeros (amido, proteínas e fibras). A falta de uma segunda T_g nos filmes plastificados com sorbitol indicaria uma diferença estrutural entre estes materiais na presença do plastificante. O sorbitol na matriz do filme seria mais termicamente estável do que a glicerol na matriz. Há também, interações entre os biopolímeros na presença do sorbitol que promovem maior ordenamento e estrutura mais cristalina, sendo mais resistente e menos alongável quando comparado a filmes com glicerol. Isso vai de acordo com as propriedades mecânicas obtidas para estes filmes.

A partir dos termogramas obtidos, concluiu-se que as amostras apresentaram um comportamento típico de biopolímeros parcialmente cristalinos com um pico endotérmico. Os filmes apresentaram T_m em torno de 150°C com entalpia de aproximadamente 200 J/g, pois este alto valor ocorre devido à presença de uma composição mista de amido, lipídios, fibras e proteínas, sendo a maior contribuição das fibras que estão presentes em maior quantidade. Segundo Schaffer (1973), entre 150 e 160°C, o material perde água de constituição dos componentes químicos e a lignina se funde e começa a ressolidificar. Nota-se que quanto maior a energia total gasta, mais forte, e com maior orientação molecular são as estruturas cristalinas (SRICHUWONG et al., 2005), dessa forma o filme ótimo plastificado com glicerol apresentou maior ΔH que o filme plastificado com sorbitol. Assim, pode-se dizer que os filmes com glicerol tiveram estruturas cristalinas mais orientadas do que filmes com sorbitol.

Em relação à temperatura ambiente (T~ 25°C), os filmes apresentaram caráter estável de acordo com as varreduras realizadas.

Na Tabela 4.11 estão apresentadas algumas propriedades dos biofilmes de farelo e farinha atualmente pesquisados, para fins comparativos com o filme de farelo de cúrcuma plastificado com glicerol. Deve-se levar em consideração que a fibra é um dos componentes majoritários no farelo utilizado neste estudo.

Tabela 4.11. Propriedades de biofilmes elaborados a partir de farinha, farelo ou compósitos adicionados.

Material do biofilme	Espessura (mm)	Plastificante*	Tensão (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)	Referência
Farinha de amaranto <i>caudatus</i> (4%) sem fibras	0,080±0,005	0,9	1,5±0,05	83,7±5,1	21,5±1,4	Tápia-Blácido (2006)
Farinha de amaranto <i>cruentus</i> (4%) sem fibras	0,080±0,005	0,8	5,4±0,9	12,9±5,2	252,0±12,4	
Farinha Integral de quinoa (4%)	0,080±0,002	16,6-33,4	0,9-3,3	68,2-90,2	0,10-1,92	Araújo (2008)
Farinha de arroz (5%) sem fibras	0,10±0,04	20	10,3±1,0	2,7±0,5	560,7±64,3	Dias (2008)
	0,13±0,03	30	1,3±0,1	66,4±8,5	22,2±6,0	
Farinha de arroz (5%) com 30 % de fibras de celulose	0,14±0,03	20	20,6±0,8	4,0±0,7	1001,3±194,4	
	0,14±0,04	30	13,5±1,6	8,8±2,2	492,0±86,6	
Amido de mandioca (3%) +fibras de celulose (10-50%)+G. Guar (1%)	0,11-0,12	30	9,0-23,0	11,0-20,0	120,0-600,0	Muller et al. (2009)
Casca de Batata (3%)	-----	30,0	9,5	5,3	366,4	Kang and Min (2010)
Farinha de biri (4%) com fibras	0,084±0,002	17,0	7,0	14,6	231,7	Andrade-Mahecha (2012)
Farelo de cúrcuma (5%) com fibras	0,090±0,010	25	8,7	2,2	583,3	Este trabalho

*plastificante: glicerol

Os filmes de farelo de cúrcuma apresentam valores próximos aos filmes de farinha de arroz (5%) sem fibras.

4.3 Conclusão

A temperatura de aquecimento e o pH afetaram a estrutura dos filmes da fração da torta de cúrcuma e consequentemente as suas propriedades (mecânicas, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água) tanto para os filmes plastificados com glicerol quanto para os plastificados com sorbitol. Para filmes plastificados com glicerol, em altas temperaturas obtêm-se filmes mais resistentes à ruptura, menos permeáveis, porém mais opacos e em maiores valores de pH obtêm-se filmes mais resistentes, flexíveis, solúveis, porém menos permeáveis e menos opacos. Para os filmes plastificados com sorbitol, observou-se que a temperatura de aquecimento e o pH afetaram significativamente aos valores de tensão na ruptura dos filmes em forma positiva. O aumento na temperatura de aquecimento diminuiu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes da fração da torta de cúrcuma plastificados com sorbitol e o aumento do pH provocou o inverso no PVA. A elongação e a umidade não foram afetadas pela temperatura de aquecimento nem pelo pH. Por fim, o aumento da temperatura e pH causaram uma diminuição na opacidade dos filmes.

Filmes plastificados com glicerol podem ser elaborados nas condições de $T=84,7^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 8,3$, e com sorbitol podem ser elaborados nas condições de $T=87,6^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=8,5$ a fim de obter filmes com melhores propriedades mecânicas e funcionais. Altas temperaturas de aquecimento e pH maiores promoveram maior quebra das estruturas presentes, o que garante maior uniformidade para os filmes, mas é preciso considerar também a interação dos plastificantes com estas estruturas.

A partir da formulação otimizada obtida pelo planejamento realizado concluiu-se que os filmes ótimos com glicerol em relação ao sorbitol se apresentaram menos densos no MEV e microscopia óptica, com menor índice de cristalinidade nas análises de difração de raios-X, menor teor de curcuminóides pela análise por HPLC e DPPH e maior pico na banda na região do infravermelho que identifica estruturas amorfas.

4.5 Referências Bibliográficas

- ALRIOLS, M. G.; TEJADO, A.; BLANCO, M.; MONDRAGON, I.; LABIDI, J. Agricultural palm oil tree residues as raw material for cellulose, lignin and hemicelluloses production by ethylene glycol pulping process. *Chemical Engineering Journal*, v.148, p. 106–114, 2009.
- ANDRADE-MAHECHA, M.M., TAPIA-BLÁCIDO, D., & MENEGALLI, F.C. Development and optimization of biodegradable films based on achira flour. *Carbohydrate Polymers*, v. 88, n.2, p. 449-458, 2012.
- ARVANITOYANNIS, I., & BILIADERIS, C. G. Physical properties of polyol-plasticized edible blends made of methyl cellulose and soluble starch. *Carbohydrate Polymers*, v.38, p.47–58, 1999.
- ASTM. Standard test methods for moisture content of paper and paperboard by oven drying. Method D644-94. In *Annual Book of ASTM Standards*, American Society for Testing and Materials: Philadelphia, 1994.
- ASTM. Standard test method for gas transmission rate of plastic film and sheeting. In: *Annual book of American Standard Testing Methods*. D3985-81. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1989.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: *Annual book of American Standard Testing Methods*. D882-95. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1995.
- ASTM. Standard test method of water vapor transmission of materials. In: *Annual book of American Standard Testing Methods*. E96-95. Philadelphia, Pa.: ASTM, 1995.
- BILBA K.; OUENSANGA A. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of Thermal Degradation of Sugar Cane Bagasse. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*: v.38, p.61-73, 1996.
- BILLIADERIS, C. G. The structure and interactions of starch with food constituents, *Canadian Journal of Physiology and Pharmacology*, v. 69, n.1, p. 60-78, 1991.

- DENAVI, G., TAPIA-BLÁCIDO, D.R., AÑÓN, M.C., SOBRAL, P.J.A., MAURI, A.N. & MENEGALLI, F.C. Effects of drying conditions on some physical properties of soy protein films. *Journal of Food Engineering*, v.90, p.341-349, 2009.
- DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variable. *Journal of quality technology*, v.12, n.4, p.214-219, 1980.
- DONHOWE, I.G.; FENNEMA, O.R. The effect of relative humidity gradient on water vapor permeance of lipid and lipidhydrocolloid bilayer films. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 69, n. 11, p. 1081-1087, 1992.
- GALDEANO, M.C. Filmes e laminados biodegradáveis de amido de aveia com diferentes plastificantes, produzidos por casting e extrusão. p. 168 (Doutorado em Ciência dos Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2007.
- GAÑÁN, P.; CRU, J.; GARBIZU, S.; ARBELAIZ, A.; MONDRAGON, I. Stem and buch banana fibers from cultivation wastes: Effect of treatments on physicochemical behavior. *Journal of Applied Polymer Science*, v.94, p.1498-1495, 2004.
- 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.
- 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.
- GUNARATNE, A.; HOOVER, R. Effect of heat-moisture treatment on the structure and physicochemical properties of tuber and root starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 49, p. 425- 437, 2002.
- HOOVER, R.; VASANTHAN, T. The effect of annealing on the physicochemical properties of wheat, oat, potato and lentil starches. *Journal of Food Biochemistry*, v. 17, p. 303-325, 1994.

- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M. ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. *Carbohydrate Polymers*. v. 56, n. 2, p. 129-135, 2004.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Mechanical and thermal properties of yam starch films. *Food Hydrocolloids*, Oxford, v. 19, n. 1, p. 157-164, 2005.
- MARTELLI, S.M.; LAURINDO, J.B.; MOORE, G.R.P.; GONDOLFO, C.A.P.; PAES, S.S. Influence of plasticizers on the water sorption isotherms and water vapor permeability of chicken feather keratin films. *LWT-Food Science Technology*, v. 39, p. 292-301, 2006.
- MCHUGH, T. H; KROCHTA, J. M. Sorbitol- vs glycerol – plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Washington, v. 42, n. 4, p. 841-845, 1994.
- MONTERREY-QUINTERO, E.S.; SOBRAL, P.J.A. Preparo de proteínas miofibrilares de tilápia-do-nilo para a elaboração de biofilmes: solubilidade das proteínas em função do pH. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE ALIMENTOS, 16. Rio de Janeiro. Anais. Rio de Janeiro: Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, 1998. p. 2086-2089, 1998.
- MÜLLER; C. M. O., YAMASHITA, F; LAURINDO, J. B. Evaluation of the effects of glycerol and sorbitol concentration and water activity on the water barrier properties of cassava starch films through a solubility approach. *Carbohydrate Polymers*, Barking, v. 72, n. 1, p. 82-87, 2008.
- NISHINO, T.; MATSUDA, I.; and HIRAO, K. All-cellulose composite. *Macromolecules*, v.37, p.7683-7687, 2004.
- PONCE, P.; PARRA, D.F.; CARR, L.G.; SATO, J.S.; LUGÃO, A.B. Influência da radiação ionizante e do uso de plastificantes nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes biodegradáveis. In: INTERNATIONAL NUCLEAR

- ATLANTIC CONFERENCE; ENCONTRO NACIONAL DE APLICACOES NUCLEARES, Santos, SP. Anais. São Paulo: ABEN, 2005.
- SCHAFFER, E.L. Effect of pyrolytic temperatures on the longitudinal strenght of dry Douglas fir. *Journal of testing and evaluation*. v. 1, n. 4, p.319-329, 1973.
- SOBRAL, P. J. A. et al. Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, v.15, n. 4-6, p. 423-432, 2001.
- SOBRAL, P.J.A.; SANTOS, J.S. dos; GARCIA, F.T. Effect of protein and plasticizer concentrations in film forming solutions on physical properties of edible films based on muscle proteins of a Thai Tilapia. *Journal of Food Engineering*. Oxford, v. 70, n. 1, p. 93-100, 2005.
- SOBRAL, P. J. A.; MONTERREY-QUINTERO, E. S.; & HABITANTE, A. M. Q. B.Glass transition of Nile tilapia myofibrillar protein films plasticized by glycerin and water. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 67 n. 2, 499–504, 2002.
- SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of b – lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, Essex, v.50, p.149-155, 2001.
- SRICHUWONG, S.; SUNARTI, T.C.; MISHIMA, T.; ISONO, N.; HISAMATSU, M. Starches from different botanical sources II; Contribution f starch structure to swelling and pasting properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 62, n.1, p. 25-34, 2005.
- SUN, X-F.; JING, Z.; FOWLER, P.; WU, Y.; RAJARATNAM, M. Structural characterization and isolation of lignin and hemicelluloses from barley straw. *Industrial Crops and Products*, v.33, p. 588-598, 2011.
- TAPIA-BLACIDO, D.; SOBRAL, P. J. A.; & MENEGALLI, F. C. Development and characterization of edible films based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, v. 67, p. 215 e 223, 2005.
- TAPIA-BLACIDO, D.; MAURI, A.N.; MENEGALLI, F.C.; SOBRAL, P.J.A.; AÑÓN, M.C. 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, p. E293-E300, 2007.
- TAPIA-BLÁCIDO, D.; 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.
- THOMAZINE, M.; CARVALHO, R. A.; SOBRAL, P. J. A. Physical properties of gelatin films plasticized by blends of glycerol and sorbitol. *Journal of Food Science*, v. 70, n. 3, p. E172-E176, 2005.
- TOMCZAK, F.; SATYANARAYANA, K. G.; SYDENSTRICKER, T. H. D. Studies on lignocellulosic fibers of Brazil: Part III - Morphology and properties of Brazilian curauá fibers. *Composites: Part A*, v.38, p.2227-2236, 2007.
- VEIGA-SANTOS, P.; OLIVEIRA, L. M.; CEREDA, M. P.; ALVES, A. J.; SCAMPARINI, A. R. P.; *Food Hydrocolloids* ,n. 19, p. 341, 2005.
- VICENTINI, N.M. Elaboração e caracterização de filmes comestíveis à base de fécula de mandioca para uso em pós-colheita. p. 198 (Doutorado em Agronomia) - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Botucatu/SP, 2003.
- VILPOUX, O.; AVÉROUS L.; Plásticos a base de amido» in «Tecnologia, usos e potencialidades de tuberosas amiláceas Latino Americanas », Eds : Cereda M.P. and Vilpoux O. São Paulo: Fundação Cargill. Série Culturas de Tuberosas Latinoamericanas. v.3, n. 18. p. 499-529, 2003.
- ZHAO, H.; WANG, G. et al. "In vitro biomimetic construction of hydroxyapatite-porcine acellular dermal matrix composite scaffold for MC3T3-E1 preosteoblast culture." *Tissue Eng Part A*. p.765-776, 2011.
- XU, F.; SUN, J. X; GENG, Z. C.; LIU, C. F.; REN, J. L.; SUN, R. C. Comparative study of water-soluble and alkali-soluble hemicelluloses from perennial ryegrass leaves (*Lolium perenne*) . *Carbohydrate Polymers*, v. 67, p. 56-65, 2007.

5. Considerações Gerais

O uso do etanol:isopropanol como solvente para a extração do pigmento de cúrcuma permitiu a extração de mais pigmento, mas originou uma torta com maior teor de lipídeos e proteínas, que dificultou a extração do amido. Um comportamento diferente foi observado quando foi utilizado metanol:acetona como solvente na extração de pigmento.

Processos físicos não conseguiram promover a extração de amido a partir da torta de cúrcuma sendo mais interessante trabalhar com as frações de farelo resultantes deste processo. As frações de farelo apresentaram composição centesimal satisfatória para o desenvolvimento de biofilmes.

As propriedades dos filmes obtidos a partir destas frações variam em função da granulometria, bem como em função dos teores de amilose, hemicelulose, celulose e lignina presentes nestes materiais. Os filmes feitos a partir das frações obtidas do resíduo da extração com metanol:acetona apresentaram melhores propriedades de solubilidade e de barreira ao vapor de água do que os feitos a partir das frações obtidas da extração etanol:isopropanol.

Foi feito um estudo comparativo entre os plastificantes glicerol e sorbitol, em que foi possível observar que o glicerol exerceu plastificação mais efetiva, tornando os filmes mais hidrofílicos por aumentar a sua capacidade de interação com a água.

A metodologia de otimização empregada neste estudo, mostrou-se eficaz na obtenção das condições de processo que permitiram maximizar a tensão de ruptura, minimizar sua solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água e opacidade dos filmes. Tais condições otimizadas foram: $T=84,7^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH} = 8,3$ para filmes com glicerol, e $T=87,6^{\circ}\text{C}$ e $\text{pH}=8,5$ para filmes com sorbitol, mas é preciso considerar também a interação dos plastificantes com estas estruturas.

Porém, com os resultados apresentados, acredita-se ser necessário realizar um tratamento mecânico, químico ou enzimático para incorporar melhor o material lignocelulósico à matriz do filme e também para liberar o amido, melhorando assim sua capacidade de formar gel, o qual permitirá melhorar as propriedades dos filmes.

6. Sugestões para futuros trabalhos

Visando dar continuidade ao estudo do farelo de cúrcuma como matéria-prima para a elaboração de filmes biodegradáveis, são apresentadas algumas considerações para futuros trabalhos:

- Elaboração de novas metodologias de extração do amido de cúrcuma.
- Caracterização reológica das suspensões filmôgenicas de farelo de cúrcuma apresenta-se como uma ferramenta importante para aprofundar o conhecimento das propriedades dessas suspensões e o tipo de interações moleculares formadas entre os componentes da mistura.
- Modificação estrutural do material lignocelulósico presente na fração de farelo de cúrcuma através de processos mecânicos, químicos e enzimáticos, a fim de melhorar as propriedades dos filmes de farelo.