



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

**“Desenvolvimento de blendas de amido/gelatina adicionadas de extrato de  
cúrcuma e reticuladas com ácido cítrico”**

Guilherme José Aguilar

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**

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019



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

**“Desenvolvimento de blendas de amido/gelatina adicionadas de extrato de  
cúrcuma e reticuladas com ácido cítrico”**

Guilherme José Aguilar

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**

Orientadora Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Delia Rita Tapia Blácido

RIBEIRÃO PRETO -SP

2019

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

Aguilar, Guilherme José

Desenvolvimento de blendas de amido/gelatina adicionadas de extrato de cúrcuma e reticuladas com ácido cítrico – Ribeirão Preto, SP, 2019.

151p:30 cm

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.Extrato de cúrcuma. 2. Filmes biodegradáveis. 3. Blendas. 4. Reticulação.

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Aguilar, Guilherme José**

**Título:** Desenvolvimento de blendas de amido/gelatina adicionadas de extrato de cúrcuma e reticuladas com ácido cítrico.

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 de concentração: Química

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Delia Rita Tapia Blácido

Aprovado em:

### Banca Examinadora

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

Prof. Dr. \_\_\_\_\_ Instituição: \_\_\_\_\_  
Julgamento \_\_\_\_\_ Assinatura \_\_\_\_\_

## **DEDICATÓRIA**

À luz que ilumina o caminho da minha vida:  
Aos meus pais e a minha irmã.

*“You cannot change fate. However, you can rise  
to meet it, if you so choose.”*

*Princess Mononoke (1997)*

## AGRADECIMENTOS

Esse trabalho é fruto da dedicação e apoio de pessoas muito especiais e faltam palavras para expressar a imensa gratidão que sinto por elas.

Aos meus pais José e Silmara, que me apoiam, aconselham e são a base que sempre uso como exemplo para construir a minha vida. À minha irmã Mariana, minha eterna amiga, sempre disposta a me ajudar e presente em todos os momentos de apoio e também de felicidade.

Aos meus amigos do laboratório, sempre dispostos a me auxiliar e compartilhar o meu dia a dia. À Janaína pelo companherismo, amizade, dedicação e por todo o apoio durante os experimentos e nas aulas práticas. À Bianca, Thamiris, Denisse e Larissa, sou eternamente grato por todo o apoio e disposição a me ensinar. À Natália, Bruno, Bianca, Taiane e Victória, pelas sugestões, apoio e amizade. Ao pessoal do laboratório da professora Laura, Douglas, Fábio e Alan, sou muito agradecido por todo o companherismo e por estarem sempre dispostos a me auxiliar.

À minha orientadora Professora Delia Rita Tapia Blácido, por toda paciência, amizade, conselhos e disposição a sempre me ajudar durante o desenvolvimento dessa pesquisa. Muito obrigado por ser um exemplo de pesquisadora e professora, que eu sempre vou me espelhar.

Agradeço todos os técnicos da faculdade, essenciais para a pesquisa desenvolvida. À Mércia (HPCL), Rodrigo (MEV), Lourivaldo (DRX), Lariani (atividade antimicrobiana), Olimpia e Simone por toda disponibilidade e paciência ao me auxiliar na operação de equipamentos e ensinar novas técnicas.

Aos técnicos Rodrigo e Camila e aos professores Paulo José do Amaral Sobral e Cynthia da FZEA de Pirassununga, pela disponibilidade dos equipamentos e auxílio na realização dos testes de FTIR e parâmetros de cor.

Aos professores do departamento de química que contribuíram muito pela minha formação. À professora Laura, que sempre esteve disposta a me auxiliar e por todo o apoio no laboratório, muito obrigado pela amizade e pelas sugestões. À professora Ana

Paula, pela disponibilidade e auxílio na determinação do ângulo de contato. Ao Professor Herenilton pelo auxílio e considerações levantadas durante a qualificação.

À professora Márcia Eliana da FCFRP, muito obrigado pela paciência e disposição em me ensinar a realizar os testes de atividade antimicrobiana, além de ceder o laboratório para a realização dos testes.

À Milena, pelo auxílio e disponibilidade na análise dos resultados de DRX e por todo o apoio e auxílio no laboratório, muito obrigado pelas sugestões e amizade.

Aos amigos da casa 109 e do D4, muito obrigado pela amizade e pela ótima convivência durante todos esses anos.

Ao Luiz Fernando e ao Bruno, que sempre estiveram presentes durante toda a minha trajetória na faculdade, me apoiando e dando suporte nos momentos mais difíceis. À Amanda, minha amiga muito adulta, muito obrigado por toda amizade e companheirismo.

Ao Denis, por sempre estar do meu lado, me apoiar e deixar o meu dia a dia mais feliz, sou eternamente grato. Meu agradecimento à Geovana e ao Wilbert, pela amizade, apoio e todos os momentos que passamos juntos.

Agradeço aos funcionários do departamento, Lâmia, Dias, Josi e Camila pelo auxílio durante a pesquisa.

Agradeço à CAPES pela bolsa concedida.

## SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	iv
AGRADECIMENTOS .....	vi
RESUMO .....	x
ABSTRACT.....	xi
1 INTRODUÇÃO .....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	3
2.1. Amido .....	3
2.2.1 O amido de mandioca .....	6
2.2. Gelatina .....	7
2.3 Cúrcuma .....	10
2.4 Curcuminóides - Curcumina .....	12
2.5 Filmes biodegradáveis e blendas (de amido, gelatina). .....	15
2.7 Filmes e embalagens bioativas .....	21
2.6 Reticulação química de filmes biodegradáveis .....	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS .....	26
3.1 Materiais .....	26
3.2 Preparo das blendas biodegradáveis .....	26
3.3 Determinação da concentração dos curcuminóides no extrato de cúrcuma....	28
3.4 Caracterização dos filmes .....	29
3.4.1 Umidade .....	29
3.4.2 Solubilidade .....	29
3.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA).....	30
3.4.4 Teste mecânico .....	30
3.4.5 Atividade antioxidante por DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil) .....	31
3.4.6 Molhabilidade.....	32
3.4.7 Parâmetros de Cor .....	32
3.4.8 Opacidade .....	32
3.4.9 Microestrutura das blendas poliméricas .....	33
3.4.10 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). 33	
3.4.11 Difração de raios-X .....	33
3.5 Atividade antimicrobiana (Teste do halo) .....	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	35

4.1	Caracterização do extrato de cúrcuma: teor dos curcuminóides por HPLC ...	35
4.2	Filmes de blendas G/A adicionadas de extrato de cúrcuma (EC) .....	37
4.2.1.	Aspecto visual e propriedades ópticas dos filmes .....	37
4.2.2.	Propriedades funcionais dos filmes .....	46
4.2.3.	Propriedades mecânicas .....	53
4.2.4.	Atividade antioxidante .....	59
4.3	Filmes de blendas G/A reticuladas com ácido cítrico e adicionadas de EC ...	61
4.3.1.	Aspecto visual e propriedades ópticas dos filmes .....	61
4.3.2.	Propriedades funcionais dos filmes .....	70
4.3.3.	Propriedades mecânicas .....	77
4.3.4.	Atividade antioxidante .....	81
4.4	Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) .....	84
4.5	Difração de raios X .....	93
4.6	Atividade antimicrobiana (teste do halo) .....	101
5.	CONCLUSÃO .....	108
6	SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS.....	109
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	110

Aguilar, Guilherme José. Desenvolvimento de blendas de amido/gelatina adicionadas de extrato de cúrcuma e reticuladas com ácido cítrico. 2019.151p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

## RESUMO

A gelatina e o amido são dois polímeros amplamente aplicados no desenvolvimento de filmes biodegradáveis. Neste trabalho foram produzidas e caracterizadas blendas de amido de mandioca/gelatina adicionadas de extrato de cúrcuma e/ou reticuladas com ácido cítrico a fim de avaliar os seus efeitos sobre as propriedades mecânicas e funcionais dos filmes. O efeito da proporção de amido e gelatina nas blendas G/A (90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) sobre as propriedades dos filmes também foram avaliadas. Os filmes de amido (0/100) e gelatina (100/0) pura também foram produzidos para efeitos de comparação com as blendas. O glicerol foi usado como plastificante. Os filmes com uma maior proporção de gelatina na blenda apresentaram maiores valores de tensão e alongação na ruptura, enquanto que aqueles com uma maior proporção de amido foram menos solúveis e menos permeáveis ao vapor de água. Uma concentração igual dos polímeros (50/50) rendeu filmes com aparente separação de fases, pois apresentaram pobres propriedades mecânicas e funcionais, sendo considerada uma concentração crítica na produção das blendas G/A. A adição de extrato de cúrcuma e sua concentração também afetaram as propriedades mecânicas e funcionais das blendas. A reticulação com ácido cítrico melhorou a interação da gelatina e do amido no filme e a dispersão de alta concentração de extrato de cúrcuma (10%) dentro da matriz da blenda, inclusive em aquelas com maior concentração de amido. Isto permitiu obter filmes menos permeáveis ao vapor de água, menos molháveis em água, porém mais alongáveis quando comparado com os filmes não reticulados e não adicionados de extrato de cúrcuma. A blenda gelatina/amido controles não apresentaram atividade antimicrobiana, enquanto que a blenda gelatina/amido reticulada com ácido cítrico e adicionadas de 10% de extrato de cúrcuma teve atividade antimicrobiana contra os microrganismos *S. agalactiae*, *S. uberise* e *S. aureus*.

**PALAVRAS-CHAVE:** blendas, filmes biodegradáveis, reticulação, ácido cítrico, antioxidante, antimicrobiano, gelatina, amido, extrato de cúrcuma.

Aguilar, Guilherme José. Development of starch/gelatin blends added with turmeric extract and crosslinked with citric acid. 2019. 151 p. Dissertação (Mestrado) - Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

### **ABSTRACT**

Gelatin and starch are two polymers widely applied in the development of biodegradable films. In this work, cassava starch / gelatin mixtures added with turmeric extract and/or crosslinked with citric acid were produced and characterized in order to evaluate their effects in the mechanical and functional properties of the films. The effect of the proportion of starch and gelatin on the G/A blends (90/10, 70/30, 50/50, 30/70 and 10/90) in the film properties were also evaluated. Starch (0/100) and gelatin (100/0) pure films were also produced for comparison purposes with the blends. Glycerol was used as a plasticizer. The films with a higher proportion of gelatine in the blends showed higher tensile values and elongation at break, whereas those with a higher proportion of starch were less soluble and less permeable to water vapor. An equal concentration of the polymers (50/50) yielded films with apparent phase separation, since they presented poor mechanical and functional properties, being considered a critical concentration in the production of G/A blends. The addition of turmeric extract and its concentration also affected the mechanical and functional properties of the blends. Crosslinking improved the interaction of gelatin and starch and the high concentration dispersion of turmeric extract (10%) within the blend matrix, even in those with higher starch concentration. This allowed to obtain films less permeable to water vapor and with less wettability in water and more elongable when compared to non-crosslinked films and not added turmeric extract. The gelatin/starch blends showed no antimicrobial activity, whereas the gelatin / starch blend with the addition of 10% turmeric extract induced antimicrobial activity against the *S. agalactiae*, *S. uberis* and *S. aureus* microorganisms.

**KEYWORDS:** blends, biodegradable films, cross-linking, citric acid, antioxidant, antimicrobial, gelatin, starch, turmeric extract.

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Estrutura dos polímeros constituintes do amido (amilose e amilopectina)...	5
<b>Figura 2.2:</b> Representação da estrutura ramificada da amilopectina.....	6
<b>Figura 2.3:</b> Típica estrutura do colágeno e da gelatina, representando a seqüência -Ala-Gly-Pro-Arg-Gy-Glu-4Hyp-Gly-Pro-.....	8
<b>Figura 2.4:</b> Representação da estrutura do colágeno (A); estrutura da gelatina quando aquecida em presença de solvente (B) e estrutura da gelatina quando resfriada (C).....	9
<b>Figura 2.5:</b> Estrutura química da curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina.....	12
<b>Figura 2.6.</b> Possíveis estruturas tautoméricas da curcumina.....	14
<b>Figura 2.7:</b> Estrutura do amido reticulado e da gelatina reticulada com ácido cítrico...24	
<b>Figura 3.1</b> Etapas de preparação das blendas biodegradáveis adicionadas de extrato de cúrcuma e/ou reticuladas com ácido cítrico.....	28
<b>Figura 3.2:</b> Esquema da amostra utilizada no teste mecânico.....	31
<b>Figura 3.3:</b> Exemplo da obtenção das áreas na obtenção do índice de cristalinidade por DRX, através da área cristalina (Ac) e área amorfa (Aa).....	34
<b>Figura 3.4:</b> Zona de inibição de inibição de um filme biodegradável.....	35
<b>Figura 4.1:</b> Cromatogramas por HPLC do extrato de cúrcuma, sendo que o pico em 19,28, 20,19 e 20,96 minutos (expresso no eixo x) referem-se à bisdemetoxicurcumina (A), à demetoxicurcumina (B) e à curcumina (C), respectivamente.....	36
<b>Figura 4.2:</b> Aspecto visual dos filmes das blendas gelatina/amido adicionadas ou não de extrato de cúrcuma.....	39
<b>Figura 4.3:</b> Parâmetro L* dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	40

<b>Figura 4.4:</b> Parâmetro a* dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	41
<b>Figura 4.5:</b> Parâmetro b* dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados 1% e 10% de EC. 42	
<b>Figura 4.6.</b> Diferença total de cor dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	43
<b>Figura 4.7:</b> Opacidade dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	46
<b>Figura 4.8:</b> Teor de umidade dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	48
<b>Figura 4.9:</b> Solubilidade dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	50
<b>Figura 4.10:</b> Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados 1% e 10% de EC.....	51
<b>Figura 4.11:</b> Ângulo de contato dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	53
<b>Figura 4.12:</b> Tensão de ruptura dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	56
<b>Figura 4.13.</b> Elongação dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	57
<b>Figura 4.14.</b> Módulo de Young dos dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.....	58
<b>Figura 4.15:</b> Atividade Antioxidante dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% ou 10% de EC.....	60
<b>Figura 4.16:</b> Aspecto visual das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma (EC).....	62

<b>Figura 4.17:</b> Parâmetro L* das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	64
<b>Figura 4.18:</b> Parâmetro a* das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	65
<b>Figura 4.19:</b> Parâmetro b* das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	66
<b>Figura 4.20:</b> Diferença total de cor dos filmes das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	67
<b>Figura 4.21:</b> Opacidade das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	70
<b>Figura 4.22:</b> Teor de umidade dos filmes das blendas gelatina/amido controle, reticuladas e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de EC.....	73
<b>Figura 4.23:</b> Solubilidade das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) e 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	74
<b>Figura 4.24:</b> Permeabilidade ao vapor de água das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	76
<b>Figura 4.25:</b> Ângulo de contato das blendas gelatina/amido controle, reticuladas e reticuladas adicionadas de 1% (R_1%EC) ou 10 (R_10%EC) de extrato de cúrcuma...	77
<b>Figura 4.26:</b> Tensão de ruptura (A), alongação (B) e módulo de Young das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de extrato de cúrcuma.....	79
<b>Figura 4.27:</b> Atividade Antioxidante das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R_1%EC) ou 10% (R_10%EC) de EC.....	84
<b>Figura 4.28:</b> FTIR dos filmes de gelatina e amido controle (100/0 e 0/100 G/A).....	85

<b>Figura 4.29:</b> FTIR dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) controle (A) e filmes reticulados (B).....	86
<b>Figura 4.30:</b> FTIR dos filmes de blendas gelatina/amido controle (A) e reticulados com ácido cítrico (B), ambos adicionados de 1% de EC.....	87
<b>Figura 4.31:</b> FTIR dos filmes de blendas gelatina/amido não reticulados (A) e filmes reticulados com ácido cítrico (B), ambos adicionados de 10% de EC.....	88
<b>Figura 4.32:</b> Difratoograma de raios-X para os filmes de gelatina e amido puros.....	93
<b>Figura 4.33:</b> Difratoograma de raios-X para as blendas 10/90 G/A reticulada e com 10% de EC, 10/90 G/A com 10% de EC, 10/90 G/A com 1% de EC e 10/90 controle.....	94
<b>Figura 4.34:</b> Microestrutura dos filmes de blenda 30/70 G/A controle, adicionada de 10% de extrato de cúrcuma (EC) e blenda reticulada com ácido cítrico e adicionada de 10% de extrato de cúrcuma. Magnificação 1500x.....	99
<b>Figura 4.35:</b> Microestrutura dos filmes de blenda 10/90 G/A controle, adicionada de 10% de extrato de cúrcuma (EC) e blenda reticulada com ácido cítrico e adicionada de 10% de extrato de cúrcuma. Magnificação 1500x.....	100
<b>Figura 4.36:</b> Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para <i>E. coli</i> .....	103
<b>Figura 4.37:</b> Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para <i>P. aeruginosa</i> .....	103
<b>Figura 4.38:</b> Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para <i>S. aureus</i> .....	104
<b>Figura 4.39:</b> Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para <i>S. uberis</i> .....	104
<b>Figura 4.40:</b> Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para <i>S. agalactiae</i> .....	105

## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Principais propriedades do amido de mandioca, de trigo, batata e milho.....	7
<b>Tabela 2.2:</b> Constantes ácidas de dissociação para a curcumina.....	14
<b>Tabela 2.3:</b> Estudos relacionados aos filmes de amido, gelatina e blendas de amido/gelatina, destacando os principais resultados obtidos pelos autores.....	17
<b>Tabela 4.1:</b> Propriedades ópticas dos filmes de blenda G/A adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC) e dos filmes controle.....	39
<b>Tabela 4.2.</b> Opacidade dos filmes de blenda G/A controle e dos filmes adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).....	44
<b>Tabela 4.3:</b> Propriedades funcionais: umidade, solubilidade, PVA (permeabilidade ao vapor d'água) e ângulo de contato dos filmes de blenda G/A controle, adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).....	47
<b>Tabela 4.4:</b> Propriedades mecânicas: espessura, TR (tensão de ruptura), alongação e MY (módulo de Young) dos filmes controle, adicionados de 1% EC (Extrato de cúrcuma) e 10% de EC.....	54
<b>Tabela 4.5:</b> Atividade antioxidante dos filmes controle, adicionados de 1% EC (Extrato de cúrcuma) ou 10% de EC.....	59
<b>Tabela 4.6:</b> Valores do parâmetros L*, a*, b* e diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) dos filmes controle, reticulados ou não de 1% ou 10% de extrato de cúrcuma (EC).....	63
<b>Tabela 4.7:</b> Opacidade dos filmes de blenda G/A controle, reticulados (R) sem extrato de cúrcuma (EC) e reticulados e adicionados de 1% e 10% de EC.....	68
<b>Tabela 4.8:</b> Umidade, solubilidade, PVA (permeabilidade ao vapor d'água) e ângulo de contato dos filmes controle, reticulado (R) e adicionados ou não de 1% e 10% de EC..	71
<b>Tabela 4.9:</b> Propriedades mecânicas (tensão de ruptura (TR), alongação e módulo de Young (MY)) das blendas G/A controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).....	78

<b>Tabela 4.10:</b> Atividade antioxidante das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (0%R), reticuladas adicionadas de 1% de EC (1%R) ou reticuladas com 10% (10%R) de EC.....	82
<b>Tabela 4.11:</b> Banda de absorção características obtidas através do FTIR para os filmes de blendas G/A controle sem adição de EC e com adição de 1 e 10% de extrato de cúrcuma (EC).....	91
<b>Tabela 4.12:</b> Banda de absorção características obtidas através do FTIR para os filmes reticulados sem EC e adicionados de 1 e 10% de EC. ....	92
<b>Tabela 4.13:</b> Índice de cristalinidade para as blendas biodegradáveis G/A.....	95
<b>Tabela 4.14:</b> Halo de inibição para os microrganismos <i>E. Coli</i> , <i>P. Aeruginosa</i> , <i>S. Aureus</i> , <i>S. Uberis</i> e <i>S. Agalactiae</i> .....	102

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$\Delta E^*$  - diferença de cor total.

10C - filme com a adição de 10% de extrato de cúrcuma.

1C-filme com a adição de 1% de extrato de cúrcuma.

ABRE - Associação Brasileira de Embalagem.

ANOVA- Análise de variância.

AO - ácido oleico.

APEDA - Agricultural and Processed Food Products Export Development Authority.

ASTM - American Society for Testing and Materials.

ATCC - *American Type Culture Collection*.

ATR - *Attenuated Total Reflectance*.

CA - ácido cítrico.

CIE Lab - *Commission Internationale de L'Eclairage*,  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$

DEA – dietanolamina.

DEG – dietilenoglicol.

DPPH - abreviação para o composto 2,2-difenil-1-picrilidrazil.

DRX - Difração de Raios-X.

*E. coli* - *Escherichia coli*.

EA – etanolamina.

EC - extrato de cúrcuma.

EC -extrato de cúrcuma

EG – etilenoglicol.

EGCG - epigalocatequina-3-galato.

FCFRP - Faculdade de Ciências Farmacêuticas de Ribeirão Preto.

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

FTIR - *Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*.

FZEA - Faculdade de Zootecnia e Engenharia de Alimentos.

G/A - Relação entre a porcentagem de gelatina/ amido no filme.

HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística.

MA - ácido málico.

Man – manitol.

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

MY -módulo de Young.

ND - não Determinado.

*P. aeruginosa - Pseudomonas aeruginosa.*

PEG - polietilenoglicol,

PVA - permeabilidade ao vapor de água.

R -filme reticulado.

*S. agalactiae - Staphylococcus agalactiae.*

*S. aureus - Staphylococcus aureus.*

*S. uberis - Staphylococcus uberis.*

Sor – sorbitol.

TA - ácido tartárico.

TEA – trietanolamina.

TEG, trietilenoglicol.

TSA - *Tryptone Soya Agar*.

u.a. - unidades arbitrárias.

UR - unidade relativa.

USP- Universidade de São Paulo.

## **OBJETIVO GERAL**

Produzir e caracterizar filmes de blendas de amido de mandioca e gelatina adicionadas ou não de extrato de cúrcuma e/ou reticulados com ácido cítrico, avaliando o efeito das concentrações dos polímeros, da concentração de extrato de cúrcuma e da reticulação com 10% de ácido cítrico sobre as propriedades dos filmes.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o efeito da concentração de amido e gelatina nas propriedades dos filmes de blendas amido/gelatina.
- Avaliar o efeito da adição e concentração de extrato de cúrcuma nas propriedades dos filmes de blendas gelatina/amido
- Avaliar o efeito da reticulação com ácido cítrico nas propriedades dos filmes de blendas amido/gelatina com e sem adição de extrato de cúrcuma.
- Determinar as melhores proporções de amido e gelatina, a concentração de extrato de cúrcuma para elaborar filmes de blendas amido/gelatina reticuladas com ácido cítrico que apresentem as melhores propriedades mecânicas e funcionais.
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos filmes de blenda amido/gelatina aditivadas com extrato de cúrcuma e reticuladas com ácido cítrico que apresentaram melhores propriedades.

## 1 INTRODUÇÃO

Um filme biodegradável trata-se de um material de espessura fina produzido a partir de polímeros biodegradáveis que também podem ser comestíveis (desejável). O filme biodegradável pode ser usado como embalagem em alimentos, cuja função é proteger o alimento contra agentes mecânicos e biológicos, e conseqüentemente aumentar o seu tempo de vida útil. Estes materiais tem ganhado muito interesse na comunidade científica por ser uma alternativa para diminuir o grande consumo de plásticos sintéticos, que devido ao seu maior tempo de degradação (>100 anos) acumulam-se no meio ambiente.

Os filmes biodegradáveis geralmente são produzidos a partir de polissacarídeos, lipídeos, proteínas e outros. A sua obtenção é baseada na dispersão e solubilização dos biopolímeros em um solvente, acrescentando aditivos (como plastificantes) e gerando uma solução filmogênica (HENRIQUE; CEREDA; SARMENTO, 2008), a qual é aplicada no molde de interesse ou no produto (coberturas) e são secas, gerando filmes ou coberturas filmogênicas pelo método tipo *casting* (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1992).

O amido é um polissacarídeo altamente hidratável devido aos seus grupos hidroxilas, que formam ligações de hidrogênio com moléculas de água. Sua função é de armazenamento de energia e grande parte das células vegetais possui a capacidade de sintetizá-lo. É especialmente abundante em tubérculos e grãos (COX; NELSON, 2006). O amido de mandioca tem sido amplamente utilizado para produção de filmes e blendas biodegradáveis devido ao seu baixo custo, boa estabilidade do gel e também à baixa temperatura de gelatinização (MALI et al., 2006, FAKHOURY et al., 2012).

Filmes produzidos a partir de amidos são geralmente muito hidrofílicos, mas possuem a vantagem de ser um recurso barato e renovável (BOURTOOM, 2008). A aplicação do filme de amido é limitada devido ao fato de sua alta solubilidade, hidrofilicidade e fragilidade. A fim de amenizar esta deficiência, alguns autores tem proposto a formação de blendas com proteínas, acarretando na diminuição da

permeabilidade ao vapor de água e aumentando a sua força de tensão (KIM; HANNA; NAG, 2005).

A blenda polimérica é o produto resultante da mistura mecânica de dois ou mais polímeros. A produção de blendas poliméricas podem melhorar as propriedades específicas dos filmes quando comparamos com filmes puros. A escolha do par polimérico para a produção de uma blenda obedece principalmente os critérios relacionados ao custo, propriedades e processabilidade (NUNES, 2014). Blendas poliméricas produzidas a partir de amido e gelatina geraram resultados satisfatórios, mostrando melhores propriedades de barreira para gases quando comparados aos filmes puros (FAKHOURY et al., 2012, ZHANG et al., 2013, AL-HASSAN; NORZIAH, 2017). Entretanto, quando se altera a proporção de cada par polimérico tem-se influência nas propriedades mecânicas, físicas e na permeabilidade ao vapor de água das blendas (AL-HASSAN; NORZIAH, 2012).

A gelatina é derivada do colágeno, através de desnaturação química, obtido de ossos, pele e tecido conjuntivo que são resíduos no abate animal e no processamento da carne (NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014). Filmes gerados a partir de gelatina são mais resistentes a solventes e também possuem melhores propriedades em relação à permeabilidade ao oxigênio quando comparados aos filmes de amido (NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014; WANG et al., 2007).

Outra estratégia utilizada para melhorar as propriedades mecânicas e funcionais dos filmes e blendas biodegradáveis é o processo de reticulação química (REDDY; YANG, 2010; RAMIREZ et al., 2017). Nesse sentido, o ácido cítrico pode ser utilizado como um agente reticulante, conduzindo a formação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas e também formando ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas dos polímeros. A vantagem de usar ácido cítrico como agente reticulantes é a formação de filmes comestíveis e bioativos, principalmente com atividade antimicrobiana.

Uma embalagem bioativa é um termo que é utilizado para referenciar embalagens que interagem com o alimento de forma benéfica, apresentando em sua composição materiais de origem biológica e possibilitando a inclusão de prebióticos, probióticos, fitoquímicos, entre outros (ALMEIDA et al, 2015). Diversos estudos foram

realizados avaliando a capacidade antioxidante de filmes bioativos como filmes adicionados de extrato de alecrim (PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017), groselha indiana (SUPPAKUL et al, 2016), óleos essenciais de lavanda e orégano (MARTUCCI et al, 2015), goma de Hsian-tso (YANG et al., 2015), extrato de chá verde (GIMÉNEZ et al., 2013), extrato de cacau (CALATAYUD et al., 2013) e curcumina ((BITENCOURT et al., 2014; LIU et al., 2016; MANIGLIA et al., 2014, 2015).

A *Curcuma longa* é um arbusto perene originário da Índia. A partir de seu rizoma é produzido o pigmento de cúrcuma, que é composto de curcuminóides, principalmente de curcumina, responsável pela cor amarelada do rizoma. A curcumina é um composto polifenólico aromático com propriedade antioxidante e é um dos principais componentes do rizoma da *Curcuma longa*. (SUETH-SANTIAGO et al., 2015). A curcumina mostra potencial terapêutico contra uma ampla gama de doenças como: diversos tipos de câncer, diabetes, obesidade, cardiomiopatia, bronquite, asma, depressão e doença de Alzheimer (PRASAD et al.,2014). A adição de extrato de cúrcuma em filmes biodegradáveis, pode agregar propriedades bioativas, em destaque a sua capacidade antioxidante (BITENCOURT et al., 2014; LIU et al., 2016; MANIGLIA et al., 2014, 2015).

Diante de todo o exposto, este trabalho teve como objetivo produzir e caracterizar filmes de blendas de amido de mandioca e gelatina adicionadas ou não de extrato de cúrcuma e/ou reticulados com ácido cítrico, avaliando o efeito das proporções dos polímeros, da concentração de extrato de cúrcuma e da reticulação química sobre as propriedades dos filmes de blenda gelatina/amido.

## **2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Amido**

A palavra amido deriva da palavra latina *amylum* que por sua vez é derivada da palavra de origem grega *amylon*. O amido é de extrema importância na alimentação, pois encontra-se como material de reserva em muitos alimentos fornecendo energia para a população mundial. Na antiguidade diversas evidências mostram o seu uso na Grécia,

no Egito, Roma e China em produtos alimentícios e não alimentícios. No Egito (desde 3500 A.C.) utilizava-se amido como um adesivo, unindo as fibras para a preparação do papiro (STEINBÜCHEL; RHEE, 2005).

O amido é especialmente abundante em tubérculos como a mandioca, beterraba e cenoura e em grãos como o arroz, o trigo e amaranto (COX; NELSON, 2006). O amido ocorre na natureza na forma de grânulos, partículas que são insolúveis em água, porém podem se hidratar levemente em água fria.

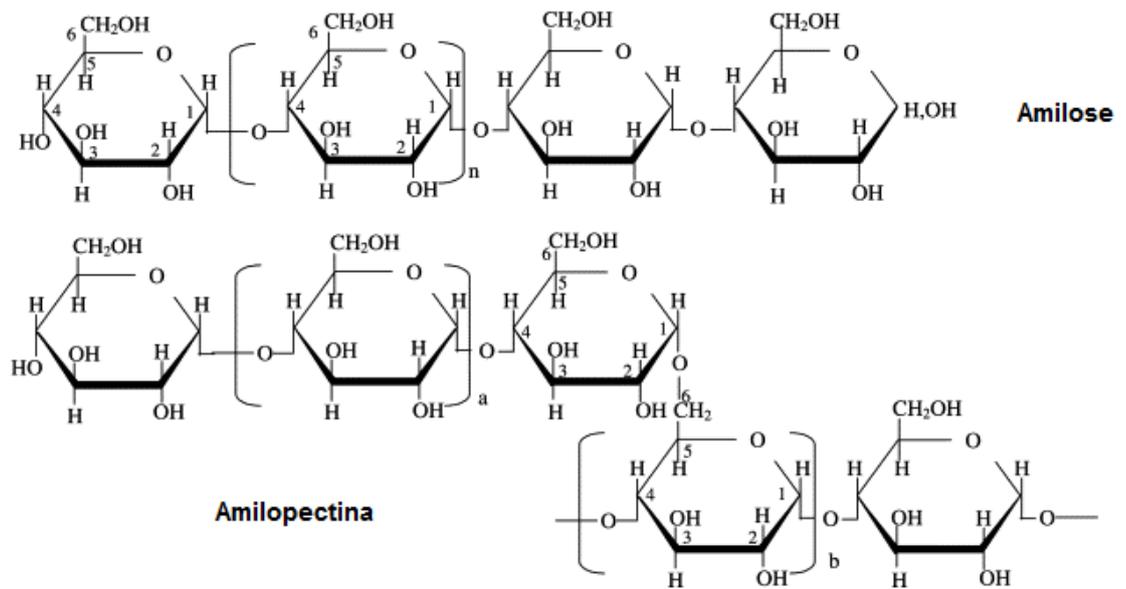
Os grânulos de amido são formados por dois polímeros: a amilose e a amilopectina (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2007). Os dois polímeros possuem propriedades bem distintas, enquanto que a amilopectina tende a recristalizar muito mais lentamente e formar um gel mais brilhante e mais fraco, além de exibir uma coloração púrpura avermelhada quando complexada com o iodo, a amilose, por outro lado, tende a sofrer retrogradação, e pode formar filmes e géis mais fortes e gerar um complexo com o iodo de coloração azul escura (AI; JANE 2018).

A amilose trata-se de uma molécula essencialmente linear formada por unidades de  $\alpha$ -D-glicopiranosose ligadas em  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4) e pouquíssimas ligações  $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 6) (entre 0,3-0,5%). A molécula possui um formato helicoidal. O interior da estrutura é formado principalmente por grupos hidrófobicos e lipofílicos enquanto que no exterior predominam as hidroxilas. A grande maioria dos amidos possui uma porcentagem de amilose menor do que de amilopectina (aproximadamente 25% de amilose), embora comercialmente, amidos de milho com alto teor de amilose estão disponíveis (70-75%). A molécula de amilose é menor do que a molécula de amilopectina, apresentando aproximadamente 500-5000 GP (grau de polimerização). (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2007; DENARDIN; DA SILVA, 2009). Nos grânulos de amido, a amilose está presente como complexos de lipídeos-amilose, ou também na forma livre, que possivelmente são gerados em maior quantidade durante o processo de gelatinização. A formação de complexos de lipídeo-amilose na área superficial do grânulo inibe a ação de algumas enzimas como a  $\alpha$ -amilase e a fosforilase, impedindo a degradação do amido (DENARDIN; DA SILVA, 2009).

Diferente da amilose, a amilopectina trata-se de uma molécula altamente ramificada, sendo que as ramificações correspondem a 4-5% do total de ligações da

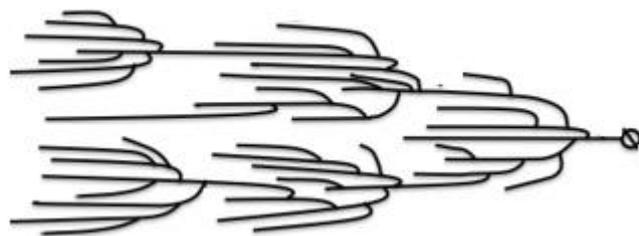
molécula. A molécula possui um grau de polimerização (GP) que varia de ~60000 a até ~3000000, tornando a amilopectina uma das maiores moléculas encontradas na natureza. A maioria dos amidos que possuem um alto teor de amilopectina são conhecidos como amidos cerosos. O nome remete ao fato de que quando o miolo de tais fontes de amidos cerosos são cortados, a superfície gerada possui uma aparência vítrea ou de cera. (DAMODARAN; PARKIN; FENNEMA, 2007; MILES et al., 1985). Uma região ramificada da amilopectina pode gerar outra ramificação, a qual também pode conduzir à formação de uma outra ramificação, e assim sucessivamente, constituindo a estrutura polimérica característica da amilopectina. As ramificações ocorrem no grânulo agrupado na forma de dupla hélice (MANNERS, 1989).

**Figura 2.1:** Estrutura dos polímeros constituintes do amido (amilose e amilopectina).



Fonte: Modificado de Tester, Karkalas e Qi, 2004.

**Figura 2.2:** Representação da estrutura ramificada da amilopectina.



Fonte: Modificado de Wang, Henry e Gilbert, 2014.

As diversas propriedades dos amidos de diferentes fontes botânicas são majoritariamente explicadas pelas diferenças entre as estruturas dos polímeros (amilose e amilopectina) e na proporção entre a amilose e amilopectina nos grânulos. Algumas propriedades que podem ser citadas são: a gelatinização, a viscosidade e a retrogradação (BJÖRCK et al., 1994).

### **2.2.1 O amido de mandioca**

A mandioca (*Manihot esculenta*), também conhecida como “aipim” ou “macaxeira” trata-se de uma das principais fontes de extração do amido no Brasil e em outros países. A planta possui a vantagem de sobreviver à seca e facilmente se adapta a solos com uma baixa disponibilidade de nutrientes, tornando-a uma planta facilmente cultivável (TONUKARI, 2004). Praticamente, a mandioca é cultivada em todo território nacional, sendo que no sul se concentram as indústrias responsáveis pela manufatura do produto, processando-o principalmente em farinha e amido. O amido de mandioca representa uma matéria prima essencial para o preparo de diversos pratos típicos do país como o pão de queijo e biscoitos de polvilho. (SINGER APLEVICZ; DEMIATE, 2007).

Entre os anos de 1980 a 2011, a área de cultivo dedicada à planta, no mundo, teve um aumento de 44%, duplicando a produção mundial (de 124 milhões a 252 milhões de toneladas). As regiões da América Latina e Caribe são responsáveis pela produção de 14% da produção mundial. O Brasil é o maior cultivador da região, resultando em quase três quartos da produção, em 2011 (24,4 milhões de toneladas),

seguido pela Colômbia e Peru (respectivamente 2,2 e 1,1 milhões de toneladas). A maioria da produção no país é derivada de pequenos agricultores (70% da produção), sendo que o Paraná é o estado onde mais se processa a mandioca e, portanto onde se concentra a maior quantidade de indústrias responsáveis pela manufatura do produto (estimado 500 mil toneladas em 2011) (HOWELER; LUTALADIO; THOMAS, 2013).

Na Tabela 2.1, temos as principais propriedades do amido de mandioca em relação aos amidos de trigo, batata e milho. Em comparação aos outros amidos, podemos destacar a sua temperatura de gelatinização menor, alta viscosidade e a formação de uma pasta clara com uma média taxa de retrogradação. Estas características, seu baixo custo e sua abundância no território nacional tem levado à escolha desta matéria prima para a produção de filmes e blendas biodegradáveis (MALI et al., 2006, FAKHOURY et al., 2012).

**Tabela 2.1:** Principais propriedades do amido de mandioca, de trigo, batata e milho.

	<b>Amido de mandioca</b>	<b>Amido de trigo</b>	<b>Amido de batata</b>	<b>Amido de milho</b>
<b>Tamanho do grão (µm)</b>	4-35	2-55	5-100	2-30
<b>% Amilose</b>	17	28	21	28
<b>Temperatura de gelatinização (°C)</b>	52-65	52-85	58-65	62-80
<b>Viscosidade relativa</b>	Alta	Baixa	Muito Alta	Média
<b>Cor da pasta</b>	Clara	Opaca	Clara	Opaca
<b>Tendência a retrogradação</b>	Média	Alta	Média a alta	Média

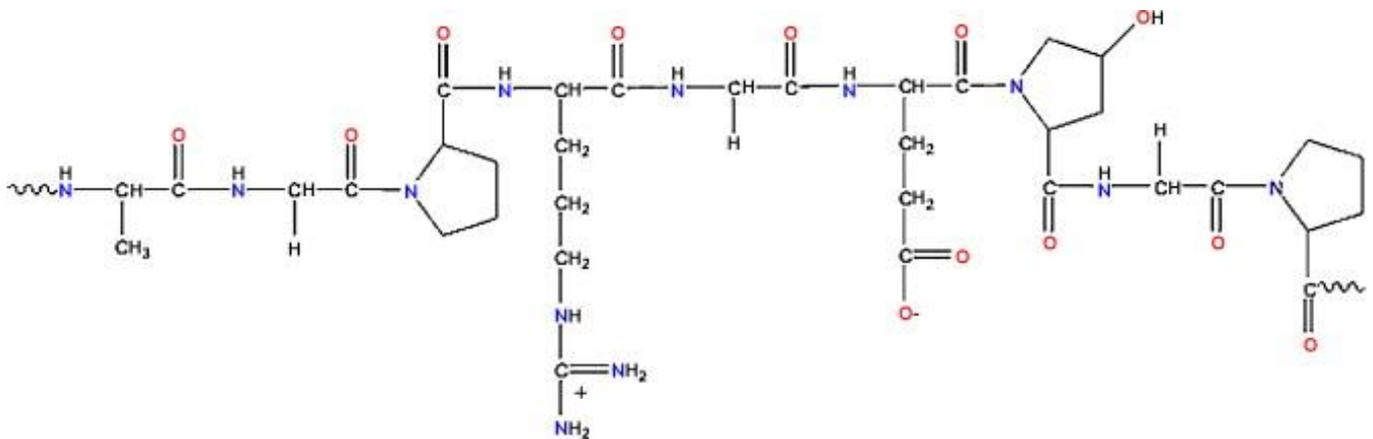
Fonte: Adaptado de Damodaran, Parkin e Fennema, 2007.

## 2.2. Gelatina

A gelatina é um biopolímero obtido a partir do processamento térmico de diversas fontes de colágeno como ossos e pele e tecido conjuntivo de animais (BENJAKUL; KITTIPHATTANABAWON, 2018).

O colágeno é uma proteína fibrosa formada por subunidades de aminoácidos com estruturas de hélice de sentido da mão esquerda, com três resíduos de aminoácido por volta. As estruturas terciária e quaternária do colágeno são compostas por um entrelaçamento de três cadeias polipeptídicas separadas, gerando uma estrutura de tripla-hélice no sentido da mão direita. O entrelaçamento das cadeias na hélice garante uma incrível resistência mecânica à proteína, sendo que a força de tensão suportada pelo colágeno é maior que a força de um fio de aço de mesma secção cruzada. (COX; NELSON, 2006).

**Figura 2.3:** Típica estrutura do colágeno e da gelatina, representando a sequência -Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-.



Fonte: Adaptado de Hanani, Roos e Kerry, 2014.

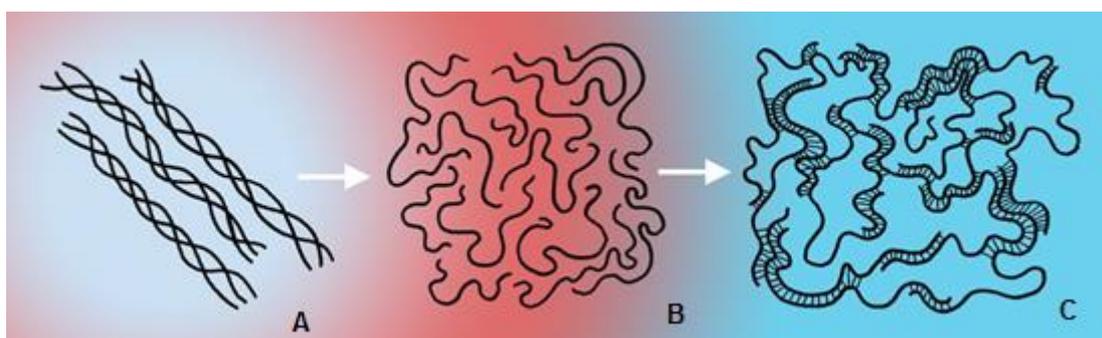
Na indústria, a produção de gelatina pode ser dividida basicamente em três etapas: pré-tratamento, extração e clarificação/secagem. O pré-tratamento objetiva principalmente a remoção de materiais não colagenosos como gorduras, minerais e outras espécies de proteínas, melhorando a eficiência da extração e purificação da gelatina. Uma das etapas do pré-tratamento envolve o tratamento da fonte de colágeno

com uma solução ácida ou alcalina, originando dois tipos de gelatina, tradicionalmente denominadas tipo A e tipo B (BENJAKUL; KITTIPHATTANABAWON, 2018).

A gelatina tipo A é produzida quando se utiliza uma solução ácida, sendo que geralmente os ácidos utilizados são o ácido clorídrico, sulfúrico ou fosfórico. Este tipo de gelatina é obtida geralmente a partir da pele do porco. A gelatina tipo B é gerada quando se aplica um tratamento básico sobre o material colagenoso, sendo que geralmente é aplicado para couro bovino e ossos, através da imersão em uma solução de hidróxido de sódio (BENJAKUL; KITTIPHATTANABAWON, 2018; KEENAN, 2012). Enquanto que gelatinas do tipo A possuem um ponto isoelétrico de 6-9,5, as gelatinas do tipo B apresentam ponto isoelétrico menor, variando 4,5 a 5,5. As gelatinas que são encontradas comercialmente possuem um teor de proteína de 88%, 1-2% de sais e 10% de umidade (SEGTMAN, 2003).

A etapa de extração envolve um processamento com água, à alta temperatura. Na extração, ocorre a transição de colágeno para gelatina. A estrutura de tripla-hélice do colágeno é totalmente comprometida, ligações intermoleculares e algumas ligações peptídicas são rompidas, diminuindo o tamanho das cadeias poliméricas. (BENJAKUL; KITTIPHATTANABAWON, 2018). Durante o processo de extração é de extrema importância controlar o tempo e a temperatura, pois um tempo ou uma temperatura muito alta, poderiam comprometer a estrutura polimérica, rompendo ligações peptídicas, gerando cadeias mais curtas e afetando a qualidade da gelatina (bloom menor) (SINTHUSAMRAN et al., 2018).

**Figura 2.4:** Representação da estrutura do colágeno (A); estrutura da gelatina quando aquecida em presença de solvente (B) e estrutura da gelatina quando resfriada (C).



Fonte: Adaptado de Baguley e McDonald, 2015.

## 2.3 Cúrcuma

Cúrcuma é uma palavra do latim que deriva da palavra de origem árabe *Kourkoum*, que significa açafrão (MONIER-WILLIAMS, 1997). A *curcuma longa* L. é uma espécie que tem origem no sudeste asiático e trata-se de uma notável especiaria, pertencente à família *Zingiberaceae* e ao gênero *curcuma*. (CECILIO-FILHO et al., 2000).

A família *Zingiberaceae* contém aproximadamente 1400 espécies em 47 gêneros. As espécies são amplamente distribuídas na Índia, norte da Austrália e Ásia tropical (PANCHAROEN; PRAWAT; TUNTIWACHWUTTIKUL, 2000). O gênero *curcuma* é um dos maiores da família, compreendendo aproximadamente 80 espécies. Aproximadamente 50% das espécies possuem alguma utilidade para o homem como: medicinal, alimento, corante e cosmético (SIRIRUGSA; LARSEN; MAKNOI, 2007).

A planta é do tipo herbáceo e perene, alcançando uma altura média que varia de 120 a 150 centímetros de altura em favoráveis condições de solo e clima. Possuem folhas grandes oblíquo-nervadas e oblongo-lanceadas que quando são trituradas, exalam um perfume de característica agradável. O pseudocaule é formado por pecíolos reunidos em sua base e tão compridos quanto os limbos. O rizoma central é periforme, podendo ser arredondado ou ovóide, com diversas ramificações secundárias laterais tuberizadas e compridas (HERTWIG, 1986). Os rizomas crescem em estruturas que são chamadas de ‘mãos’, onde se desenvolvem “rizomas-dedos”, os quais geram novos “rizomas dedo” que são morfológicamente diferentes (MAIA et al., 1995).

A cúrcuma pode apresentar cores que variam do amarelo brilhante ao laranja escuro dependendo diretamente do cultivo. As cultivares de cor laranja escuro são preferidas pelos asiáticos e indianos (para o preparo de pratos típicos), enquanto que o de cor amarela brilhante é mais preferida nos Estados Unidos para o preparo de picles e pasta de mostarda (VIASAN et al., 1989).

Segunda a APEDA (2017) (Agricultural and Processed Food Products Export Development Authority) do ministério de comércio e indústria do governo da Índia, o principal país produtor e exportador do mundo é a Índia, que exporta principalmente

para os países do Oriente Médio, Inglaterra, Holanda, Malásia, Singapura, Alemanha e Japão.

No Brasil, a principal cidade produtora é Mara Rosa – Goiás, tendo sua produção quase totalmente absorvida pelas indústrias de alimentos e de corantes (CECÍLIO-FILHO, 2004, IBGE, 2017).

Existem basicamente três produtos da cúrcuma produzidos comercialmente, o extrato de cúrcuma, o pó de cúrcuma e a oleoresina de cúrcuma. O pó de cúrcuma resulta da moagem de raízes secas possuindo aroma e cor bastante característicos, utilizado em diversos produtos como o *curry* (SANTOS; OLIVEIRA, 1991). As oleoresinas são misturas de diversos compostos como resinas, componentes graxos não voláteis, óleos voláteis e pigmentos. A função principal da oleoresina de cúrcuma é de colorir alimentos, porém também pode ser utilizada para inserir aroma a determinados produtos como os picles e a mostarda. A oleoresina é utilizada em produtos congelados, semi-prontos e suplementos de alimentos como cremes e molhos. A extração da oleoresina é feita com o uso de solventes orgânicos como dicloro-etileno, etanol e acetona, com rendimentos entre 8 a 13%, teor de pigmentos entre 30 a 40% e de óleo volátil de 15 a 25% aproximadamente. Apesar de a acetona possuir um rendimento maior, geralmente na indústria utiliza-se o etanol (CHASSAGNEZ ; CORREA; MEIRELES, 1997; SANTOS; OLIVEIRA, 1991). O extrato de cúrcuma purificado trata-se do pigmento sem aroma residual, concentrado e obtido através da extração com solventes do pó de cúrcuma seco. É preferível a sua utilização em alguns alimentos como manteiga, refrigerantes, sorvetes e produtos para confeitaria, pois o aroma da cúrcuma é indesejável (FREUND; WASHAM; MAGGION, 1988; MILAN, 1992).

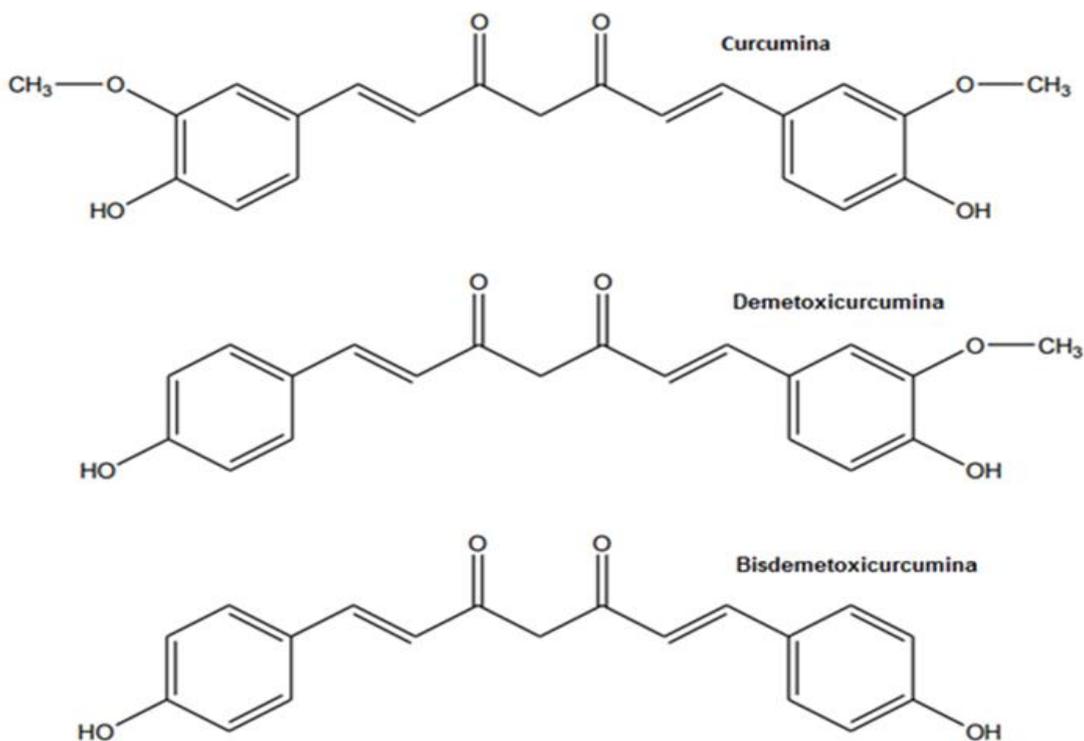
Além do seu vasto uso no mercado alimentício e de corantes, existem diversos estudos que indicam o seu uso como agente medicinal. Pessoas vivendo em montanhas do norte da Índia utilizam a planta para proteção contra raios solares (SCARTEZZINI; SPERONI, 2000). Na *Ayurveda* (uma tradicional filosofia médica indiana), é utilizada devido a sua propriedade digestiva, carminativa, imunizante, antialérgica, estimulante, anti-inflamatória, cicatrizante, antioxidante e também no tratamento de diversas doenças como: respiratórias, hepáticas e sinusite (SUETH-SANTIAGO et al., 2015). Na medicina tradicional chinesa é aplicada para o tratamento de doenças vinculadas às dores abdominais (AGGARWAL; TAKADA; OOMMEN, 2004). Na tradicional

medicina Hindu é empregada no tratamento de torções e aneurismas causados por ferimentos (ARAUJO; LEON, 2001).

## 2.4 Curcuminóides - Curcumina

A pigmentação amarela – alaranjada está diretamente ligada à presença de curcuminóides, que representam de 3-5% da cúrcuma. O extrato de cúrcuma produzido para uso comercial é composto basicamente por uma mistura dos principais curcuminóides: a curcumina (~77%), a demetoxicurcumina (~17%) e a bisdemetoxicurcumina (~3%) (RAVINDRAN, 2006; KIUCHI *et al*, 1993), cujas estruturas químicas estão mostradas na Figura 2.5.

**Figura 2.5:** Estrutura química da curcumina, demetoxicurcumina e bisdemetoxicurcumina.



Fonte: (TOLEDO, 2013). Adaptado.

A curcumina é um polifenol que confere princípios ativos à planta (GOEL; KUNNUMAKKARA; AGGARWAL, 2008). A curcumina apresenta a fórmula

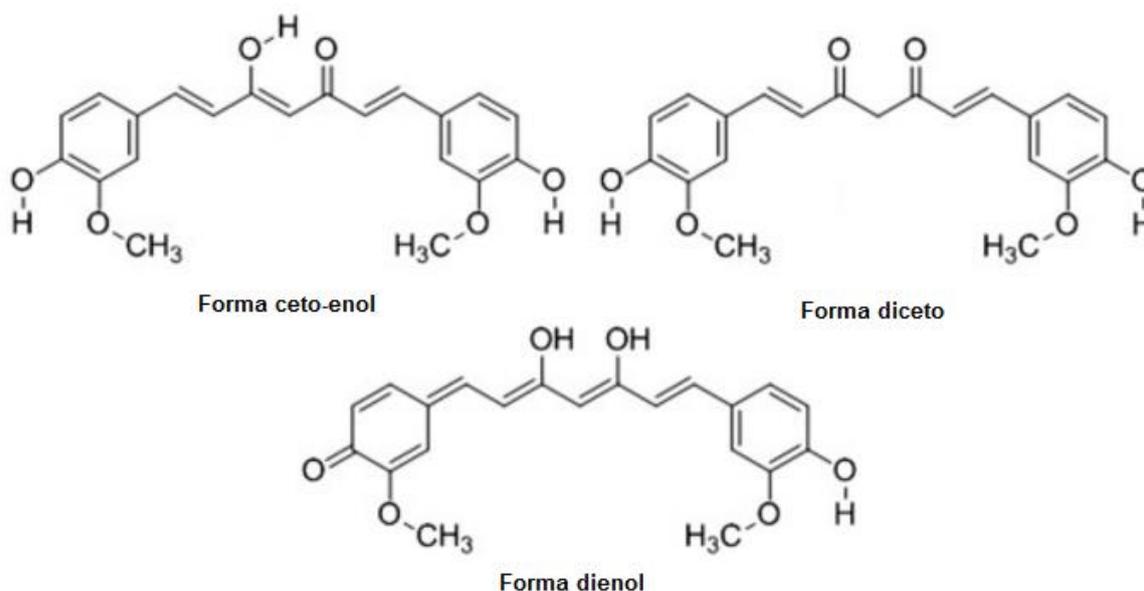
empírica  $C_{21}H_{20}O_6$  e apresenta-se como um sólido cristalino amarelo – avermelhado, insolúvel em água e éter, porém solúvel em etanol, acetona e dimetilsulfóxido (AGGARWAL; SURH; SHISHODIA, 2007, GOEL; KUNNUMAKKARA; AGGARWAL, 2008). O ponto de fusão da curcumina é  $183^{\circ}C$  e a massa molecular é de 368,37 g/mol (AGGARWAL; KUMAR; BHARTI, 2003).

O processo de extração dos curcuminóides é geralmente realizado através de duas extrações consecutivas com dois tipos de solventes diferentes. A partir dos rizomas secos, aplica-se inicialmente uma extração com o hexano, para eliminar os componentes do óleo essencial. O resíduo gerado é utilizado em uma segunda extração com um solvente mais polar. O solvente é parcialmente removido e o concentrado é mantido resfriado até que todo o solvente seja eliminado e os curcuminóides cristalizem (SIVIERO et al., 2015).

Os curcuminóides podem também serem extraídos a partir da cúrcuma em pó utilizando em um meio aquoso alcalino (pH=9) e recuperados por precipitação em pH 3-4 (SIVIERO et al., 2015).

A Figura 2.6 mostra as estruturas tautoméricas da curcumina. Alguns estudos indicam uma grande predominância da forma ceto-enol em estado sólido, onde o hidrogênio da estrutura ceto-enólica está disposto entre os dois oxigênios, possibilitando a formação de uma estrutura canônica de ressonância, estabilizando a molécula. Em água, a estrutura diceto predomina, enquanto que conforme adicionamos etanol favorecemos a formação de ceto-enol (MANOLOVA et al., 2014).

**Figura 2.6.** Possíveis estruturas tautoméricas da curcumina.



Fonte: MANOLOVA et al, 2014. Adaptado.

A curcumina apresenta grupos aromáticos que conferem um caráter hidrofóbico. Foram determinadas três constantes ácidas para a curcumina que são demonstradas na tabela abaixo (BERNABÉ-PINEDA et al., 2004):

**Tabela 2.2:** Constantes ácidas de dissociação para a curcumina.

Equilíbrio	$pK_A$	Grupo correspondente
$H_3Cur \rightleftharpoons H_2Cur^- + H^+$	$pK_{A1} = 8.38 \pm 0.04$	Acetilacetona
$H_2Cur^- \rightleftharpoons HCur^{2-} + H^+$	$pK_{A2} = 9.88 \pm 0.02$	Fenol
$HCur^{2-} \rightleftharpoons Cur^{3-} + H^+$	$pK_{A3} = 10.51 \pm 0.01$	Fenol

Fonte: Adaptado de BERNABÉ-PINEDA et al. (2004).

A curcumina apresenta atividade contra diversos tipos de doenças. A atividade antioxidante (contra espécies reativas de oxigênio) está relacionada ao grupo -OH fenólico e as estruturas  $\alpha$ - $\beta$  ceto-enólica insaturadas são associadas com a propriedade anticancerígena. Além disso, a curcumina pode ligar-se através de interações não covalentes com diversas moléculas biológicas como algumas enzimas, onde é capaz de

gerar a *upregulation* ou *downregulation* de determinadas proteínas (INDIRA PRIYADARSINI, 2013).

## 2.5 Filmes biodegradáveis e blendas (de amido, gelatina).

Um filme biodegradável é caracterizado como sendo um material na forma de uma fina camada flexível cuja decomposição pode ser conduzida por organismos vivos (e/ou decomposição química), associada a seus produtos de secreção e também através de enzimas que são naturalmente encontradas (AMASS et al., 1998). No processo de biodegradação são gerados os produtos finais do CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e biomassa (condições aeróbicas) e/ou metano e biomassa (condições anaeróbicas) (AVELLA et al., 2005).

Os filmes biodegradáveis têm sido apontados como uma das soluções para diminuir o acúmulo e a poluição gerada por plásticos não biodegradáveis (MANIGLIA et al., 2015; TAPIA-BLÁCIDO; SOBRAL; MENEGALLI, 2013, MORENO et al., 2017; AVELLA et al., 2013; SELIGRA et al., 2016). Geralmente são produzidos a partir de biopolímeros como polissacarídeos e proteínas e outras substâncias como lipídeos e ceras (HENRIQUE, CEREDA e SARMENTO, 2008). Os principais polissacarídeos utilizados são o amido (amilose e amilopectina), pectina, celulose, quitosana, alginatos, e gomas, enquanto que as principais proteínas utilizadas são a caseína, proteínas do milho, trigo e leite, colágeno, gelatina e queratina (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995).

As propriedades dos filmes (como permeabilidade ao vapor d'água, solubilidade em água, permeabilidade de gases, toxicidade, aparência, entre outras) são totalmente resultantes do tipo de material utilizado, do método de preparo e também da superfície de aplicação (quando utilizado para revestimento de alimentos). A formulação dos filmes pode ser alterada para melhorar as suas propriedades através da adição de reticulantes, plastificantes, agentes antimicrobianos, antioxidantes, aromatizantes e odorizantes (GUILBERT; GONTARD; CUQ, 1995).

O método para o preparado de filmes mais comumente estudado é o *casting*. Neste método, a solução filmogênica é aplicada em um determinado molde ou superfície de interesse e posteriormente passa por uma etapa de secagem, gerando filmes ou coberturas filmogênicas (GONTARD, GUILBERT e CUQ, 1992).

Uma das principais aplicações dos filmes biodegradáveis é no recobrimento de alimentos para aumentar o tempo de vida útil de produtos perecíveis (KUMARI et al., 2017). Embora o recobrimento de frutas e vegetais tenha ganhado mais atenção nas últimas décadas, esta técnica não é um processo novo no ramo alimentício.

Os parâmetros que influenciam no transporte de massa através do filme biopolimérico são: coeficiente de difusão, coeficiente de solubilidade e coeficiente de permeabilidade. Estes parâmetros podem ser influenciados pela estrutura química, cristalinidade, volume livre, energia coesiva, taticidade, orientação dos polímeros e reticulação dos polímeros que formam a matriz do filme (MILLER; KROCHTA, 1997).

Os filmes produzidos a partir da gelatina possuem boas propriedades filmogênicas e barreira contra o oxigênio e a luz, porém possuem a desvantagem de serem altamente solúveis e altamente permeáveis ao vapor d'água. (BAKRY; ISA; SARBON, 2017, GÓMEZ-GUILLÉN, 2009). Além disso, uma outra propriedade que podemos destacar é a resistência à outras espécies de solventes (NUR HANANI; ROOS; KERRY, 2014; WANG et al., 2007). Atualmente estudam-se alternativas que possam melhorar as propriedades dos filmes de gelatina, como a reticulação, adição de lipídeos, a formação de blendas com outros polímeros e a escolha do tipo de plastificante (SUDERMAN; ISA.; SARBON, 2018).

Os filmes de amido com um maior teor de amilopectina tendem a ser menos opacos e mais finos, dentre deste tipo de filmes podemos destacar os filmes de amido de mandioca. Filmes com uma maior porcentagem de amilose geram filmes mais sensíveis à umidade e mais resistentes mecanicamente (BASIAK; LENART; DEBEAUFO, 2017).

As blendas de polissacarídeos e proteínas tem ganhado cada vez mais destaque, devido às propriedades que utilizando ambos materiais podem gerar (AL-HASSAN; NORZIAH, 2017). O amido de mandioca é um dos principais amidos utilizados como polímero de filmes biodegradáveis por ser facilmente obtido e barato (LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017).

Na Tabela 2.3 são apresentados alguns dos principais estudos relacionados aos filmes de amido, gelatina e blendas de gelatina/amido.

**Tabela 2.3:** Estudos relacionados aos filmes de amido, gelatina e blendas de amido/gelatina, destacando os principais resultados obtidos pelos autores.

<b>Tipo de filme</b>	<b>Plastificante e aditivos</b>	<b>Tensão de ruptura (TR)</b>	<b>de Elongação</b>	<b>WVP (g.mm/m<sup>2</sup>h Pa) × 10<sup>-4</sup></b>	<b>Destaques</b>	<b>Referência</b>
<b>Gelatina bovina tipo B</b>	Sacarose, CA, TA, MA, OA, PEG (vários tamanhos moleculares), Man, Sor, EG, DEG, TEG, EA, DEA, TEA	±35–85	±3,5–8,5	0,02–0,0022	Menor PEG gera filmes com melhores aspectos e menor WVP. DEG e TEG geraram maiores WVP, enquanto que Sor e MA, os menores.	CAO, N.; YANG, X.; FU, Y., 2009
<b>Gelatina tipo B bovina</b>	Glicerol	±4-58	4,7-190	0,09-0,23	Aumento da concentração de glicerol provoca aumento da elongação e diminuição da tensão	RIVERO; GARCÍA; PINOTTI, 2010
<b>Amido de sagu-gelatina de peixe</b>	Glicerol, sorbitol	1,28–25,03	4,3–102,31	1.30-3.97	Com glicerol, o aumento da proporção de gelatina provoca um aumento da PVA e diminuiu a TR.	AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H., 2012
<b>Gelatina do tipo A,</b>	Glicerol e sorbitol	64,29–170,31	3,87–11,52	1,29–3,10	Filmes com sorbitol geraram melhores	FAKHOURY et al., 2012

<b>amido de mandioca nativo e modificado</b>						propriedades do que os com glicerol. Aumento de gelatina provoca aumento na PVA.	
<b>Amido de mandioca, gelatina tipo B.</b>	Glicerol	$\pm 2,5-\pm 13$	$\pm 25-\pm 88$	ND		Aumentando-se a porcentagem de gelatina aumenta-se a TR mas diminui a elongação.	TONGDEESOONTORN et al, 2012
<b>Gelatina de peixe (Tilápia)</b>	Glicerol, Extrato de cúrcuma, gengibre e <i>Plai</i>	17,20-43,62	19,59-74,68	0,68-1,12		Os extratos provocaram um efeito plastificante nos filmes.	TONGNUANCHAN; BENJAKUL; PRODPRAN, 2013
<b>Gelatina tipo A de pele de porco</b>	Sorbitol, Extrato de cúrcuma	27,7-35,1	22,2-36,5	0,031-0,044		Aumento da concentração de extrato de cúrcuma diminuiu PVA	BITENCOURT et al, 2014
<b>Gelatina de pele de peixe (Tilápia)</b>	Nanoargilas, Glicerol	35,39-63,58	9,71-4,70	0,61-1,03		Nanoargilas hidrofílicas geraram melhores propriedades que as hidrofóbicas.	NAGARAJAN et al, 2014
<b>Amido de batata</b>	Glicerol, Lactoferrina e lisozima	$\pm 5-\pm 40$	$\pm 1-40,91$	5,6-7,5		Filmes com a adição de proteína apresenta atividade antimicrobiana	MORENO; ATARÉS; CHIRALT, 2015
<b>Amido de sagu-gelatina de peixe</b>	Glicerol, transglutaminase	2,60-8,15	47,75-72,19	2,4-4,3		A enzima provocou a reticulação dos filmes, alterando as propriedades.	AL-HASSAN; NORZIAH, 2017
<b>Amido de milho, trigo e batata</b>	Glicerol	3,29-4,56	5,67-9,41	18,14-33,87		Filmes com maior teor de amilose são mais opacos e menos finos.	BASIAK; LENART; DEBEAUFO, 2017

<b>Amido de mandioca</b>	Glicerol, nanopartículas de alecrim	$\pm 0,7-\pm 1,8$	$\pm 230-\pm 310$	0,21-0,45	Uma maior quantidade de extrato adicionado gerou uma diminuição da elongação mas aumento da TR.	LÓPEZ-CÓRDOBA, 2017
<b>Amido de milho e mandioca</b>	Glicerol, goma xantana	2,9-8,8	25-124	0,15-136	O tipo de amido influencia da PVA e superfície dos filmes.	LUCHESE; SPADA; TESSARO, 2017
<b>Gelatina tipo A, amido de milho com alto teor de amilose.</b>	Hidróxido de sódio	49,96-73,15	5,96-10,21	$\pm 2,88-\pm 5,04$	A adição de meio alcalino provocou a resistência à água e estabilidade térmica.	WANG et al., 2017.
<b>Gelatina do tipo A</b>	Glicerol, glicose (para reação de Maillard)	$\pm 70-100$	$\pm 2,5-5,5$	4,21-5,72	Melhoramento das propriedades através da reticulação. Geração de compostos ativos pela reação de Maillard.	KCHAOU et al., 2018
<b>Amido de milho irradiado</b>	Glicerol	1,13-2,74	-	0,93-2,97	Aumento da dosagem da radiação provocou diminuição da PVA e aumento do TR	LI et al., 2018
<b>Amido de mandioca</b>	Glicerol, levana	12,15-19,24	15,05-24,07	2,39-1,54	A adição de levana provocou o aumento da solubilidade TR e elongação.	MANTOVA et al., 2018

<b>Gelatina de pele de peixe (Tilápia)</b>	EGCG, glicerol	9,55-26,04	24,08-31,11	0,0028-0,0031	Aumento da concentração de EGCG aumenta a atividade antioxidante dos filmes	NILSUWAN; BENJAKUL; PRODPRAN, 2018
<b>Amido de babaçu.</b>	Glicerol, sorbitol, ureia e glicose.	15,9-63,0	0,7-2,4	4,68-19,8	Os plastificantes mais efetivos foram o glicerol e sorbitol.	MANIGLIA et al., 2019

Sendo CA, ácido cítrico; TA, ácido tartárico ; MA, ácido málico;AO, ácido oleico; PEG, polietilenoglicol, Man, manitol; Sor, sorbitol; EG, etilenoglicol; DEG, dietilenoglicol; TEG, trietilenoglicol; EA, etanolamina; DEA, dietanolamina; TEA, trietanolamina; EGCG, epigalocatequina-3-galato; ND, não determinado.

Fonte: Própria autoria.

## 2.7 Filmes e embalagens bioativas

Segundo a ABRE (Associação Brasileira de Embalagem, 2017), embalagem é “um recipiente ou envoltura que armazena produtos temporariamente, individualmente ou agrupando unidades, tendo como principal função protegê-lo e estender o seu prazo de vida”. A embalagem tornou-se fundamental na sociedade, indispensável para atender a alimentação, bem estar e saúde da população, melhorando o consumo, a identificação e a distribuição (ABRE, 2017).

As embalagens podem ser segregadas em três grupos: embalagem primária, embalagem secundária e embalagem terciária. A embalagem primária é aquela que está diretamente em contato com o produto, enquanto que a embalagem secundária está em contato com a embalagem primária e a embalagem terciária está em contato com a secundária (ABRE, 2017). As embalagens e coberturas bioativas são classificadas como primárias, pois estão em contato direto com o alimento.

As embalagens convencionais quando aplicadas em alimentos objetivam a proteção, promovendo uma barreira inerte entre o ambiente e o alimento, portanto uma das suas principais características é não interagir (ou interagir minimamente) com o alimento condicionado. Há um aumento da segurança do produto devido à barreira contra contaminações (químicas e microbiológicas) que é gerada (AZEREDO et al., 2000).

Uma embalagem ativa além de possuir as características de proteção de uma embalagem tradicional, interage com o alimento e fornece propriedades benéficas adicionais. Algumas propriedades que podem ser atingidas com o uso de embalagens bioativas são: atividade antioxidante, atividade antimicrobiana, absorvedores/liberadores de substâncias flavorizantes e gases (O<sub>2</sub> e CO<sub>2</sub>) e controle da umidade (AHMED et al., 2017).

A atividade antioxidante das embalagens ativas é bastante estudada, pois minimiza uma das principais vias de degradação dos alimentos: a oxidação (VIUDA-

MARTOS, et al., 2011). Os antioxidantes podem prevenir e diminuir a velocidade com que os componentes dos alimentos são degradados, inibindo a iniciação e propagação de radicais livres (AHMED et al., 2017).

Da Silva Junqueira et al. (2009) produziram embalagens bioativas de acetato de celulose com ácido cítrico e ácido ascórbico e concluíram que o filme ativo efetivamente inibiu o escurecimento enzimático de batatas fatiadas e minimamente processadas.

Bitencourt et al. (2014) incorporaram extrato etanólico de cúrcuma em filmes de gelatina acrescentando propriedades antioxidantes ao filme.

Maniglia et al. (2014, 2017) produziram e caracterizaram filmes a partir do resíduo da extração de corante de cúrcuma e filmes a partir de amido e farinha de babaçu. Estes filmes apresentaram boa atividade antioxidante.

## **2.6 Reticulação química de filmes biodegradáveis**

A reticulação polimérica é um conhecido método aplicado para modificar quimicamente os polímeros. Quando comparamos um polímero e o mesmo polímero reticulado, observa-se uma grande diferença entre as suas propriedades físicas e funcionais. No processo de reticulação são geradas ligações cruzadas covalentes intra e intermolecularmente entre cadeias poliméricas. Enquanto os polímeros não reticulados (lineares e ramificados) podem ser moldados pelo calor (termoplásticos), os polímeros reticulados não possuem tal propriedade, portanto são conhecidos como termorrígidos (AKCELRUD, 2007).

O processo de reticulação de filmes e coberturas biodegradáveis pode ser realizado através de diferentes métodos que são: reticulação térmica, reticulação química, reticulação enzimática: reticulação por radiação. Cada método apresenta diferentes vantagens e desvantagens que afetam diretamente as propriedades do filme (GARCIA et al., 2016).

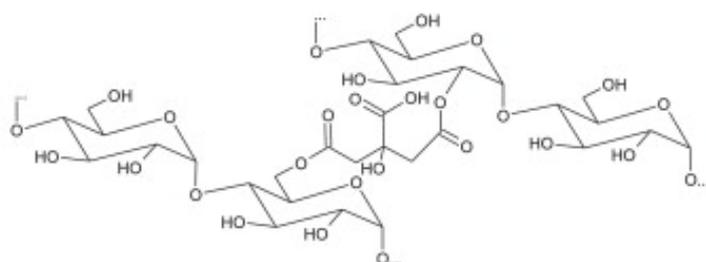
O método por reticulação química pode ser considerado o mais estudado e mais promissor. Os agentes reticulantes (substâncias que promovem a reticulação) são especialmente apropriados para os filmes produzidos a partir de polissacarídeos e proteínas, melhorando as propriedades mecânicas e barreira contra gases e vapor de água. As proteínas são mais suscetíveis a reticulação devido a sua grande diversidade de grupos funcionais (GARAVAND et al., 2017). É relatado que em temperatura ambiente ou em temperaturas até 150°C pode ser realizada a reticulação dependendo do polímero e do agente reticulante (TILLET; BOUTEVIN; AMEDURI, 2011).

Em relação aos agentes reticulantes mais utilizados podemos destacar: o ácido ferúlico, ácido tânico, o glicoxal, o ácido cítrico, a ribose (reação de Maillard), a lactose, o cloreto de cálcio, o carbonato de cálcio, o glutaraldeído, o ácido bórico e o periodato de sódio (GARAVAND et al., 2017).

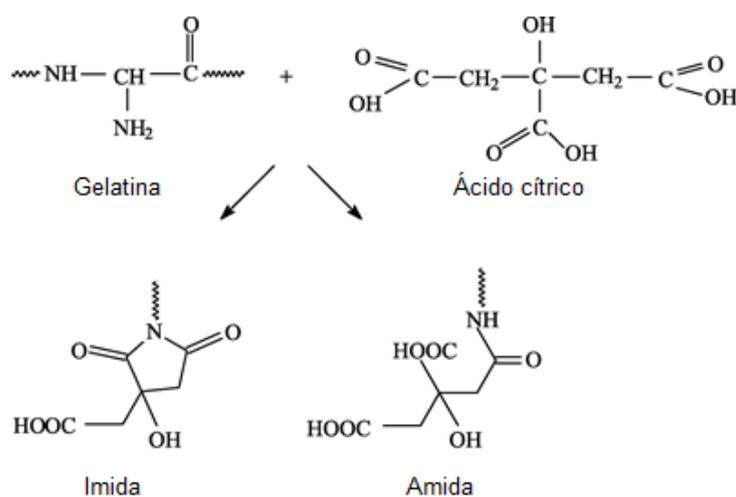
Neste trabalho foi considerado o ácido cítrico como agente reticulante das blendas de amido/gelatina adicionadas de extrato de cúrcuma, pois o ácido cítrico é uma substância barata, comercializada facilmente e não tóxica (ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013). Além de promover a reticulação, também atua formando fortes ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas do amido, prevenindo a retrogradação do amido, um dos principais problemas quando utilizamos o amido para a produção de filmes e coberturas biodegradáveis (REDDY; YANG, 2010; GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; RAMIREZ et al., 2017). Um outro fato importante é que o ácido cítrico apresenta atividade antibacteriana, uma característica vantajosa quando prepara-se coberturas e filmes biodegradáveis (NIKOLAUS; WAYMAN; ENCINAS, 1988; ESWARANANDAM; HETTIARACHCHY; JOHNSON 2004; IN, Ye-Won et al., 2013; RAMIREZ et al., 2017).

Ramirez et al. (2017) produziram filmes a partir de queratina de lã (15% m/m) adicionadas de 10% (m/m) de ácido cítrico. Estes autores notaram que a adição de ácido cítrico provocou uma notável alongação de 600% e uma excelente atividade antimicrobiana quando considerado o microrganismo *S. aureus*, obtendo uma redução bacteriana de 100%.

**Figura 2.7:** Estrutura do amido reticulado e da gelatina reticulada com ácido cítrico.



Amido reticulado com ácido cítrico



Fonte: Adaptado de OLSSON et al., 2013 e Uranga et al., 2016.

Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) prepararam filmes de amido de milho (5% m/m), glicerol (40% m/m) e ácido cítrico (5%-20% m/m). Estes autores observaram que concentrações de ácido cítrico até 10% apresentaram um ótimo efeito reticulante, aumentando a tensão dos filmes e diminuindo a elongação. Em concentrações de ácido cítrico acima de 10% além de possuir um efeito reticulante também apresenta um efeito de plastificante mais pronunciado, diminuindo a tensão de ruptura e aumentando a elongação. A adição de ácido cítrico provocou uma diminuição da permeabilidade ao vapor de água.

Seligra et al. (2016) prepararam filmes biodegradáveis a partir de amido de mandioca (5% m/m), glicerol (30% m/m) e ácido cítrico 10% (m/m). A reticulação com

ácido cítrico permitiu a produção de filmes não retrogradáveis, mantendo-se amorfo por pelo menos 45 dias enquanto que em filmes não reticulados, a retrogradação inicia-se a partir do sexto dia. O filme reticulado à temperatura de 75°C permitiu reduzir mais de 35% a permeabilidade ao vapor de água.

A molécula do ácido cítrico é classificada como um ácido tricarbóxico de fórmula química  $C_6H_8O_7$  e apresenta uma massa molecular igual a 210,14 g/mol. A substância é bastante solúvel em água, ecológica, barata e segura. Alguns dos seus principais usos são como agente sequestrante, dispersante, umectante e também no preparo de tampões. É encontrado em altas concentrações nas frutas cítricas, como a laranja, o limão e a tangerina (ANGUMEENAL; VENKAPPAYYA, 2013).

A produção em escala comercial do ácido cítrico ocorreu inicialmente na Sicília e na Itália, onde o processo industrial constituía-se em duas etapas: a extração do ácido cítrico de frutas cítricas e depois a sua purificação. Por um longo período a Itália manteve-se como o principal país produtor. Com o advento da técnica da produção através da fermentação com o fungo *Aspergillus niger*, observou-se uma grande queda nos preços e atualmente, considera-se que todo o ácido cítrico produzido industrialmente é gerado a partir da fermentação (CARVALHO et al., 2005).

A fermentação para a produção do ácido cítrico pode ocorrer de dois modos: submerso ou em superfície. Além disso, os processos podem ser subdivididos em relação ao meio de cultura utilizado (sólido ou líquido). A fermentação em meio líquido e em superfície trata-se do método mais antigo na produção do ácido cítrico. É ainda utilizado devido a sua simplicidade de operação e instalação, além de necessitar de um baixo custo energético, porém existem métodos mais complexos e aprimorados (CARVALHO et al., 2005).

Aproximadamente 75% do ácido cítrico são consumidos na produção de bebidas e alimentos, e a maior parte é utilizada para a produção de refrigerantes carbonatados, porém também é aplicado em geleias, suco de frutas, doces, gelatinas, carnes enlatadas, legumes enlatados, entre outros. Também é utilizado na formulação de detergentes, como um agente quelante (VANDENBERGHE et al., 2017).

A China destaca-se cada vez mais no mercado do ácido cítrico. Em 2015, o país foi o maior produtor e o participante mais ativo no mercado, responsável pela produção

de 59% e exportação de 74% de todo o ácido cítrico mundial (CIRIMINNA et al., 2017).

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

A fécula de mandioca (teor de amilose: 17% e pureza: 88%) foi fornecida pela Empresa Tereos Syral (São Paulo - Brasil), a gelatina (180 bloom) do tipo B pela Empresa NP (São Paulo - Brasil), plastificante glicerol adquirido pela Sigma-Aldrich (São Paulo - Brasil), ácido cítrico (99,5%, LabSynth, Diadema – Brasil), etanol e isopropanol foram da marca Synth (São Paulo, Brazil).

Os rizomas de cúrcuma foram fornecidos pela empresa Flores e Ervas de Campinas e armazenados em refrigeração. Posteriormente, os rizomas foram moídos e peneirados (35 mesh) para posterior extração do pigmento. O extrato de cúrcuma foi obtido por extração Soxhlet (Marconi), utilizando etanol: isopropanol (1:1) como solvente. O extrato foi armazenado em frasco âmbar, vedado e mantido a 5°C para posterior utilização.

Para o ensaio antibacteriano, foram escolhidas cinco espécies de bactérias diferentes: *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*, ATCC 6538), *Escherichia coli* (*E. coli*, ATCC 10536), *Pseudomonas aeruginosa* (*P. aeruginosa*, ATCC 11006), *Staphylococcus uberis* (*S. uberis*) e *Staphylococcus agalactiae* (*S. agalactiae*). O meio de cultura *Tryptone Soya Agar* (TSA CMO131, marca OXOID) foi selecionado para realizar o crescimento dos microrganismos. As cepas de bactérias *S. uberis* e *S. agalactiae* foram gentilmente cedidas pela professor Dr. Luiz Alberto Beraldo de Moraes (Departamento de Química- FFCLRP), obtidas a partir de sua coleção particular. As bactérias *S. aureus*, *E. coli* e *P. aeruginosa* foram fornecidas gentilmente pela professora Dr<sup>a</sup>. Márcia Eliana da Silva Ferreira (FCFRP).

#### **3.2 Preparo das blendas biodegradáveis**

As blendas foram preparadas variando a proporção de gelatina/amido (G/A) (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90) na solução filmogênica de 5% (g sólidos/100 g de

solução filmogênica) , adicionados ou não de 1 e 10% de extrato de cúrcuma, e também reticulados com 10% de ácido cítrico, tal como mostrado na Figura 3.1. Filmes controle de 100 % de gelatina (100/0) e 100% de amido (0/100) sem adição de extrato de cúrcuma e não reticulas também foram produzidas.

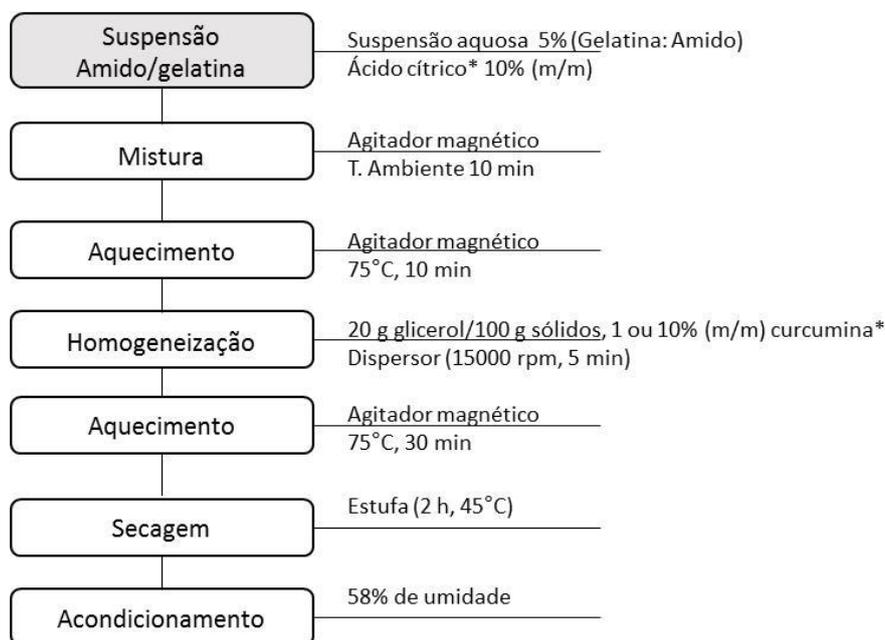
Os filmes de blendas foram elaborados por método *casting* a partir de uma suspensão de 5 % (g sólidos/100 g de solução filmogênica) em água deionizada, a qual foi mantida sob agitação durante 10 min a temperatura ambiente. Seguidamente, aqueceu-se a solução a 75°C durante 15 minutos sob agitação. Para a produção das blendas reticuladas, a suspensão de 5% de gelatina/amido (g sólidos/100 g de solução filmogênica) foi adicionada de 10% de ácido cítrico e depois aquecido a 75°C durante 15 minutos. Posteriormente, a mistura foi homogeneizada usando um homogenizador ultra-turrax (modelo Q252-28, Quimis) por 5 minutos, a 15000 rpm e mantida novamente a 75°C durante 30 minutos.

Para o caso das blendas adicionados de extrato de cúrcuma, foram adicionados 1 e 10% (g extrato de cúrcuma/100 g sólidos) de extrato de cúrcuma na solução filmogênica com e sem reticulação e homogeneizadas utilizando um ultraturrax (modelo Q252-28, Quimis) por 5 minutos, a 15000 rpm e mantida novamente a 75°C durante 30 minutos. Todas as blendas foram produzidas utilizando 20 g de glicerol/100 g sólidos como plastificante.

Depois de preparadas as respectivas soluções filmogênicas (blendas, blendas com e sem extrato de cúrcuma, blendas reticuladas, blendas reticuladas e adicionadas de extrato de cúrcuma) foram vertidas em placas de acrílico mantendo-se uma gramatura de 0,15g/cm<sup>2</sup> e submetidas a secagem a 45°C em uma estufa com circulação de ar forçada (QUIMIS, Q314M) durante 2 horas.

Os filmes secos foram destacados das placas e acondicionados em um dessecador com uma atmosfera controlada de 58% de umidade (mantida através de uma solução saturada de NaBr) durante 48 horas para posterior caracterização dos filmes.

**Figura 3.1** Etapas de preparação das blendas biodegradáveis adicionadas de extrato de cúrcuma e/ou reticuladas com ácido cítrico.



Fonte: Própria autoria.

### 3.3 Determinação da concentração dos curcuminóides no extrato de cúrcuma

A quantificação do teor de curcuminóides presentes no extrato de cúrcuma foi feita por HPLC (Modelo: CTO- 10ASVP, Shimadzu), utilizando as seguintes condições:

- 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: SPDM-10ADVP
- Loop: 20 µL
- Fluxo: 1,0 mL/min
- Pressão: 152 kgf/cm<sup>2</sup>
- 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 in 100% Acetonitrila

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

Para a análise do extrato de cúrcuma, diluiu-se o extrato 1000x em metanol e posteriormente a amostra foi filtrada em um filtro de seringa, marca Kasvi, modelo K18-230, com um diâmetro de poro de 0,22 µm. O cromatograma foi gerado em um comprimento de onda de 425 nm utilizando um fluxo de 1 mL/min.

### 3.4 Caracterização dos filmes

Para a realização dos testes de caracterização, os filmes biodegradáveis foram cortados em tamanhos adequados a cada teste com o auxílio de uma lâmina de bisturi e no mínimo cada teste foi realizado em triplicata. A espessura do filme foi determinada com um micrômetro digital eletrônico (ZAAS Precision) em seis pontos diferentes do filme.

#### 3.4.1 Umidade

O teor de umidade dos filmes foi determinado utilizando o método gravimétrico da ASTM D644-94 (American Society for Testing and Materials) (1994) utilizando uma estufa microprocessada com circulação de ar forçada (QUIMIS, Q314M) a 105°C durante 24 horas. A umidade foi determinada a partir da equação 1 abaixo:

$$Umidade = \left(1 - \frac{m_1}{m_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

Sendo:  $m_0$  = massa inicial do filme e  $m_1$  = massa final do filme seco.

#### 3.4.2 Solubilidade

A solubilidade dos filmes foi medida utilizando o método proposto por Gontard, Guilbert e Cuq (1992). Três discos (2 cm de diâmetro) de cada filme foram pesados e

imersos em 50 mL com azida sódica (0,02% p/v) de água. Posteriormente foram mantidos sob agitação constante em incubadora com agitação orbital *shaker* (SOLAB, SL222) a 25°C e 200 rpm durante 24 horas. Depois foi realizada a filtração e a matéria não solubilizada foi seca em estufa de circulação forçada a 105°C por 24 h. A solubilidade da blenda foi determinada segundo a equação 2:

$$\text{Solubilidade} = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0}\right) \times 100 \quad (2)$$

Onde,  $m_0$  = massa inicial do filme,  $m_1$  = massa não solubilizada

### 3.4.3 Permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Para determinar a permeabilidade ao vapor de água das blendas, empregou-se o método padrão modificado ASTM E 96-80 (ASTM, 1989). Utilizou-se suportes de alumínio com uma área de permeação de 0,00196 m<sup>2</sup>. Sílica gel foi adicionada no interior do suporte (0% UR) e o filme foi posicionado e fechou-se hermeticamente. Os suportes de alumínio com os filmes foram colocados em um dessecador contendo água deionizada (100% UR, P=3,167 kPa e 25°C) com ambiente equilibrado durante 48 horas antes da análise. A massa do sistema (suporte + filme) foi determinada em balança analítica em intervalos de 1 hora durante 7 horas (8 amostragens). A permeabilidade ao vapor d'água é determinada conforme a equação 3 abaixo:

$$PVA = \frac{w.E}{t.A\Delta P} \quad (3)$$

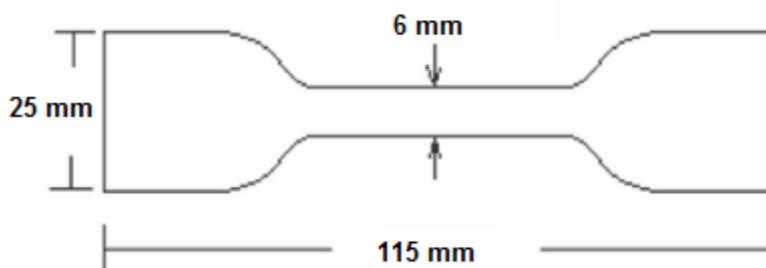
Sendo que  $w/t$  = (massa de água ganha pelo tempo), calculada por regressão linear de 8 pontos experimentais de ganho de massa em função do tempo, para a zona de estado estacionário ( $r^2 > 0,98$ ); E = espessura média dos filmes; A = Área de permeação e  $\Delta P$  = diferença de pressão dos dois lados do filme.

### 3.4.4 Teste mecânico

Os testes mecânicos dos filmes foram conduzidos em um texturômetro TA. TX Plus (TA Instrument, Estados Unidos) segundo a norma ASTM D 882-95 (ASTM, 1995). Os filmes foram cortados em moldes de dimensão conhecida e

posteriormente submetidos a teste de tração. Iniciou-se o teste a partir de uma separação inicial de 80 mm e velocidade de 1,0 mm/s até a ruptura do filme. Os valores de tensão de ruptura, alongação e módulo de Young no teste de tração foram obtidos utilizando o software do próprio equipamento (Texture Expert, versão 1,22). O módulo de Young foi obtido como a tangente na região linear da curva.

**Figura 3.2:** Esquema da amostra utilizada no teste mecânico.



Fonte: Adaptado de MANIGLIA, 2012

### 3.4.5 Atividade antioxidante por DPPH (2,2-difenil-1-picrilidrazil)

A atividade antioxidante dos filmes foi determinada utilizando o radical estável 2,2-difenil-1-picrilidrazil (DPPH). Primeiro, adicionou-se 2 mL de metanol em 0,100 g de filme e manteve -se sob agitação constante durante 3 horas. Posteriormente 500 µL do sobrenadante foi adicionado em um tubo Falcon com 2 mL de uma solução de DPPH (0,06 mM). O tubo foi fechado e a solução foi agitada durante 30 minutos. A análise foi realizada em temperatura ambiente e protegida da luz (MARTINS et al, 2012).

O DPPH remanescente (que não reagiu) foi determinado por absorvância, a 517 nm com um espectrofotômetro (UV-M51 UV-Visível, Bel, Brasil), segundo a equação 4:

$$AA\% = 100x\left(1 - \frac{A_1}{A_0}\right) \quad (4)$$

Sendo AA= atividade antioxidante; A1= absorvância da solução contendo o filme e A0= absorvância da amostra contendo apenas solução de DPPH.

### 3.4.6 Molhabilidade

Para a obtenção da molhabilidade dos filmes foi utilizado medidas do ângulo de contato. Empregou-se o equipamento OCA- 20 Dataphysics (Dataphysics, Germany), onde imagens de uma gota de água (tensão superficial 72,7 mN/m) foram captadas durante dois minutos à temperatura ambiente e operado em ar atmosférico. A deformação da gota foi gravada com uma fonte luminosa para gerar uma imagem nítida e uma câmera para obtenção das imagens. O software GIMP 2.6.8 para tratamento de imagem foi utilizado para mensurar o ângulo de contato, a partir da intersecção dos meios sólido, líquido e gasoso, resultante da tangente à borda da gota.

### 3.4.7 Parâmetros de Cor

Os parâmetros de cor dos filmes ( $L^*, a^*, b^*$ ) foram determinados usando um colorímetro portátil Miniscan XE (HunterLab-Riston, Virgínia-EUA), através da metodologia HunterLab (2012).

A escala CIE Lab (Commission Internationale de L'Eclairage  $L^*, a^*, b^*$ ) foi aplicada, a qual é baseada em uma representação numérica dos parâmetros da luz refletida no espectro visível. A cor resultante é baseada no resultado dos três parâmetros:  $L^*$  (do preto ao branco, 0 - 100),  $a^*$  (do verde ao vermelho,  $-a^*$  -  $+a^*$ ) e  $b^*$  (do azul ao amarelo,  $-b^*$  -  $+b^*$ ).

A diferença de cor total ( $\Delta E^*$ ) das amostras foi calculada a partir de um padrão de referência branco ( $a^* = -0,77$ ,  $b^* = 1,40$ ,  $L^* = 93,49$ ), segundo a seguinte equação 5:

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (5)$$

Sendo  $\Delta L^*$ = diferença do parâmetro  $L^*$  da amostra com o padrão;  $\Delta a^*$ = diferença do parâmetro  $a^*$  da amostra com o padrão e  $\Delta b^*$ = diferença do parâmetro  $b^*$  da amostra com o padrão.

### 3.4.8 Opacidade

A opacidade dos filmes biodegradáveis foi determinada através do método HunterLab (2012). Empregou-se um colorímetro portátil Miniscan XE (HunterLab-

Riston, Virgínia-EUA) e determinou-se inicialmente a opacidade do filme sobreposto a um fundo negro e posteriormente a um fundo branco. A razão entre os dois valores resultantes gera a opacidade, a qual foi obtida utilizando o programa *Universal 3.2*. A opacidade possui uma escala arbitrária que varia de 0 a 100% (SOBRAL, 1999).

### **3.4.9 Microestrutura das blendas poliméricas**

Para a análise microestrutural das blendas poliméricas, foi utilizado um Microscópio Eletrônico de Varredura (ZEISS, EVO-50), com a voltagem de aceleração de 20 kV. As amostras foram cortadas em um tamanho de 2cm x 2cm e condicionadas em sílica durante sete dias para retirada da umidade. Posteriormente, as amostras foram recobertas com ouro por meio de pulverização catódica (Sputter Coater SCD050), a fim de melhorar a condutividade para a análise de microscopia eletrônica.

### **3.4.10 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)**

As amostras foram cortadas em um tamanho de 4cm x 2cm e condicionadas em sílica durante sete dias para retirada da umidade. O espectro dos filmes através do FTIR foi obtido com um espectrofotômetro Perkin Elmer (Spectrum One) com o acessório ATR. Foram realizadas 20 varreduras com resolução espectral de  $4\text{ cm}^{-1}$  na faixa de  $550$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ . O programa SpectraGryph 1.2. foi utilizado para a análise dos espectros.

### **3.4.11 Difração de raios-X**

Inicialmente, amostras dos filmes foram armazenadas no mínimo durante um período de 7 dias em sílica gel (como uma umidade relativa de aproximadamente 0%). As amostras foram fixadas em suportes de alumínio, sendo que a análise foi conduzida a temperatura ambiente.

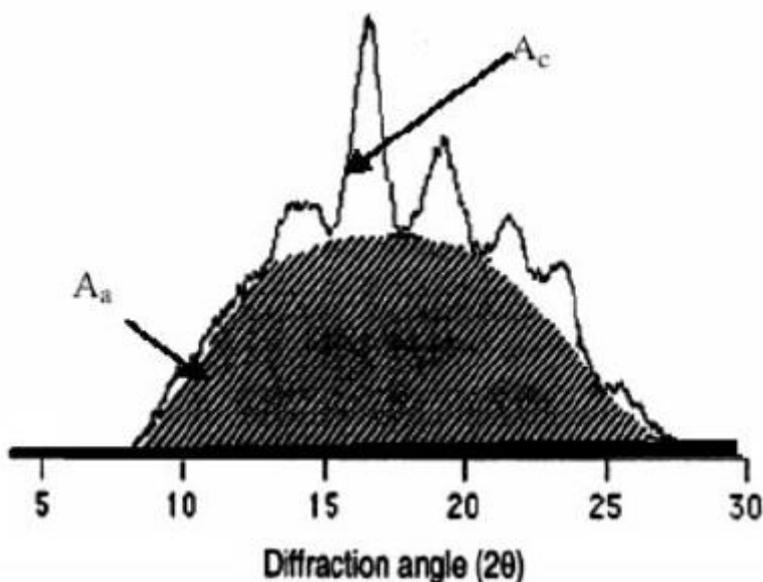
O difratômetro de raio-X Siemens (modelo D5005, Baden-Württemberg, Alemanha) foi utilizado para conduzir as análises, com o ângulo  $2\theta$  variando de  $5^\circ$  a  $50^\circ$ , com uma velocidade de varredura de  $0,02^\circ$  por segundo. A operação do equipamento ocorreu com uma corrente de 30 mA, voltagem de 40 kV e com um filtro monocromático e radiação  $K\alpha$  de cobre. Utilizando o método proposto por NARA e KOMIYA (1983), o índice de cristalinidade (%) dos filmes foram determinados como

sendo a razão entre a área cristalina e a área total do difratograma, como demonstrado na equação 6 abaixo:

$$IC\% = 100x\left(\frac{Ac}{Ac+Aa}\right) \quad (6)$$

Sendo IC: índice de cristalinidade, Ac: área cristalina e Aa: área amorfa.

**Figura 3.3:** Exemplo da obtenção das áreas na obtenção do índice de cristalinidade por DRX, através da área cristalina (Ac) e área amorfa (Aa).



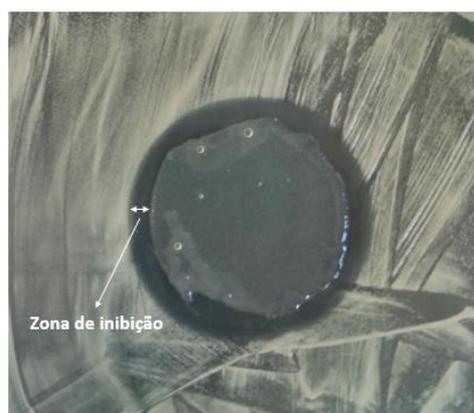
Fonte: SHUJUN; JINGLIN; WENYUAN, 2006.

### 3.5 Atividade antimicrobiana (Teste do halo)

A proporção polimérica da blenda 30/70 (30% gelatina e 70% amido) foi selecionada para a análise da atividade antibacteriana. Para o teste foram utilizadas quatro tipos de blendas G/A 30/70: blenda controle, blenda reticulada e não reticulada adicionadas de 10% de EC com a finalidade de avaliar o efeito da reticulação e a presença de EC sobre a atividade antimicrobiana. Para o teste, foram selecionadas 5 espécies diferentes de bactérias: *E. Coli* (Gram-negativa), *P. Aeruginosa* (Gram-negativa), *S. Aureus* (Gram-positiva), *S. Uberis* (Gram-positiva), e *S. Agalactiae* (Gram-positiva).

Inicialmente foi feita a padronização do inóculo e semeadura. Cada espécie de bactéria foi inoculada separadamente em uma placa de Petri, contendo 20 mL do meio de cultura TSA à temperatura de 37°C durante 24 horas. Após o período, com um auxílio de uma alça descartável, ressuspendeu-se os microrganismos em uma solução fisiológica 0,9% (p/v) até obter-se uma turvação equivalente ao padrão 1 da escala Mac Farland. Posteriormente, uma alíquota de 100 µL da suspensão foi espalhada, com uma alça de Drigaskl, na superfície de placas de Petri contendo 20 mL do meio TSA. Discos dos filmes (2,5 cm de diâmetro, previamente deixados expostos a radiação UV por 5 minutos em cada face) foram colocados sobre a superfície do meio de cultura inoculado. As placas também foram incubadas em uma estufa à 37°C. Após 24 horas, determinou-se a formação do halo de inibição e mensurou-se a zona de inibição como sendo a distância entre a borda do filme e a borda de inibição (mm). O teste foi conduzido em triplicata.

**Figura 3.4:** Zona de inibição de inibição de um filme biodegradável.



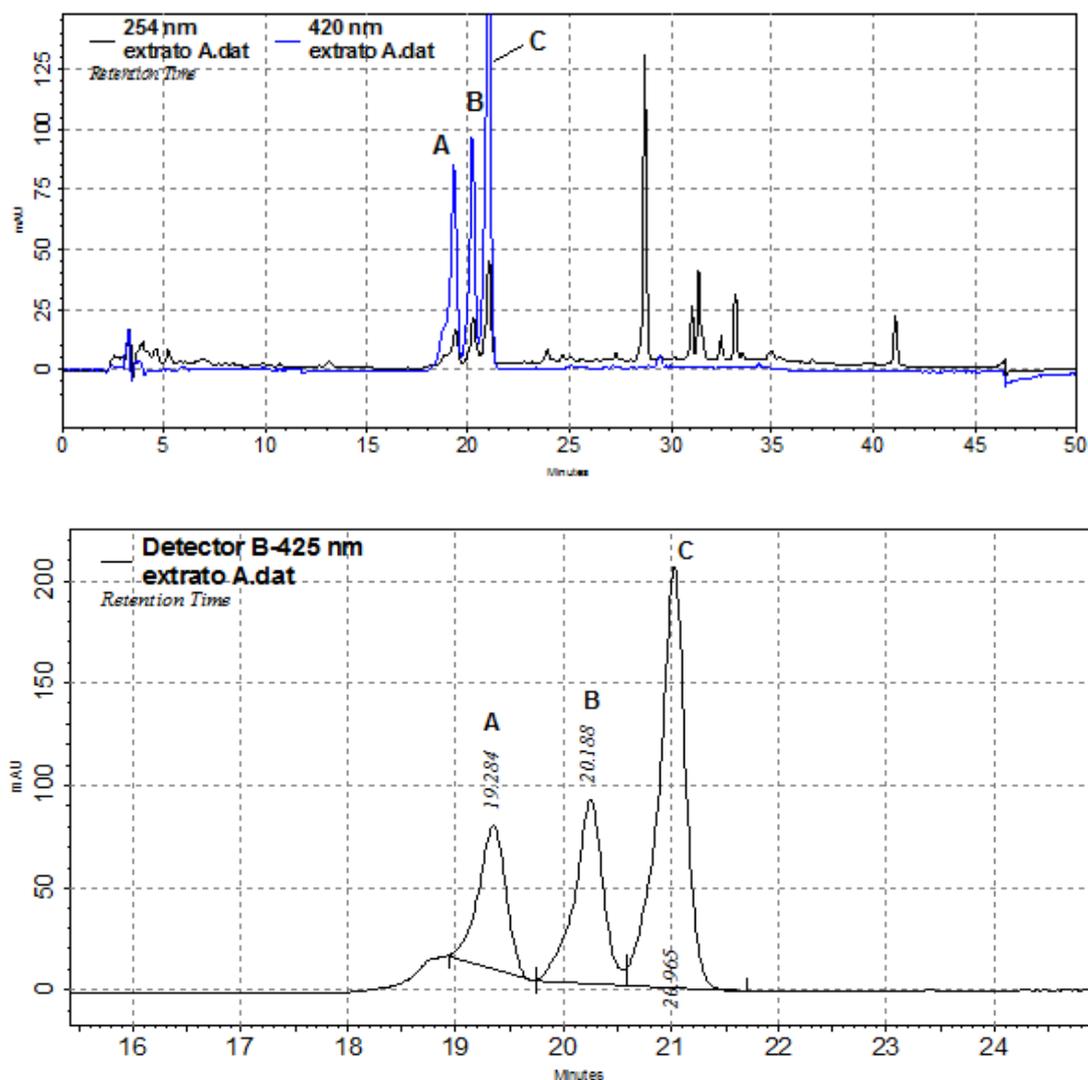
Fonte: Própria autoria

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do extrato de cúrcuma: teor dos curcuminóides por HPLC

A Figura 4.1 a seguir mostra um dos cromatogramas obtidos por HPLC do extrato de cúrcuma, destacando os picos referentes aos curcuminóides bisdemetoxicurcumina (A), a demetoxicurcumina (B) e a curcumina (C), respectivamente.

**Figura 4.1:** Cromatogramas por HPLC do extrato de cúrcuma, sendo que o pico em 19,28, 20,19 e 20,96 minutos (expresso no eixo x) referem-se à bisdemetoxicurcumina (A), à demetoxicurcumina (B) e à curcumina (C), respectivamente.



Fonte: Própria autoria.

Para a determinação dos três principais curcuminóides foram obtidas as curvas padrão resultando nas seguintes equações:

$$\text{Curcumina: } Y = 2 \times 10^8 X - 3.10^6; R^2 = 0,99 \quad (7)$$

$$\text{Demetoxicurcumina: } Y = 8 \times 10^7 X + 489948; R^2 = 0,99 \quad (8)$$

$$\text{Bisdemetoxicurcumina: } Y = 1 \times 10^8 X + 573282; R^2 = 0,99 \quad (9)$$

A partir das equações 7, 8 e 9 obteve-se a concentração dos curcuminóides no extrato de cúrcuma que foi utilizado para a produção de blendas biotivas. Assim, o extrato de cúrcuma apresentou  $31,4 \pm 0,2$  g/L de curcumina,  $10,2 \pm 0,4$  g/L de demetoxicurcumina e  $3,3 \pm 0,5$  g/L de bisdemetoxicurcumina. A curcumina é o curcuminóide presente em maior quantidade no extrato de cúrcuma representando 70% dos curcuminóides enquanto a demetoxicurcumina representa 22,7% e a bisdemetoxicurcumina 7,3% dos curcuminóides. Outros autores relataram que o extrato de cúrcuma produzido para uso comercial é composto por uma mistura dos principais curcuminóides: a curcumina (~77%), a demetoxicurcumina (~17%) e a bisdemetoxicurcumina (~3%) (ANAND et al., 2008; RAVINDRAN, 2006; KIUCHI *et al.*, 1993). As diferenças na composição dos curcuminóides no extrato de cúrcuma pode estar relacionada ao espécie de planta, ao solo, à forma de cultivo (BITENCOURT et al., 2014) e ao processo de extração como a pressão, temperatura e o tipo de solvente (MANZAN, 2003).

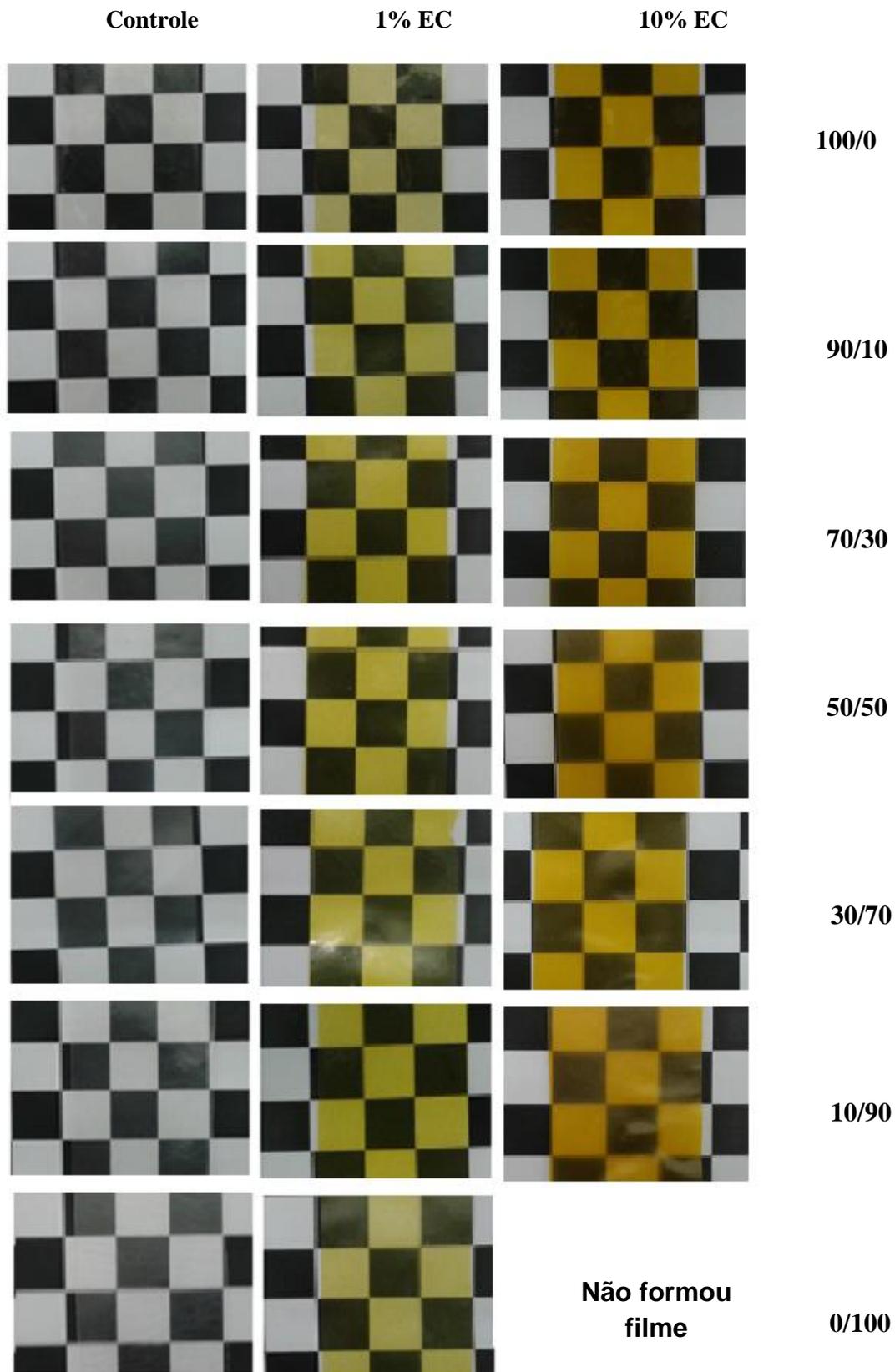
#### **4.2. Filmes de blendas G/A adicionadas de extrato de cúrcuma (EC)**

##### **4.2.1. Aspecto visual e propriedades ópticas dos filmes**

Na Figura 4.2 pode ser observado o aspecto visual dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90 e filmes de amido e gelatina puros adicionados ou não de 1 e 10% de extrato de cúrcuma (EC).

Todas as blendas renderam filmes facilmente removíveis das placas, mesmo com adição de 1 e 10% de EC. Entretanto, o filme de amido puro (0/100) adicionado de 10% de EC não pode ser removido das placas. Nesta concentração de EC não houve boa dispersão deste composto na matriz de amido devido a sua característica hidrofóbica, sendo o amido um polímero de característica hidrofílica. Nesta figura também se observa que os filmes de 100% de gelatina (100/0) foram mais transparentes, mas a adição de amido na matriz de gelatina tornou o filme mais opaco. Por outro lado também se observa que a adição de EC tornou os filmes de blenda G/A e os filmes puros de gelatina e amido mais coloridos, apresentando coloração amarelada. Esta cor ficou mais intensa quando foram adicionados de 10% de EC.

**Figura 4.2:** Aspecto visual dos filmes das blendas gelatina/amido adicionadas ou não de extrato de cúrcuma.



Fonte: Própria Autoria.

Na Tabela 4.1 são apresentadas as propriedades ópticas dos filmes de blenda G/A adicionados de extrato de cúrcuma (1% e 10% de EC) e dos filmes controle.

**Tabela 4.1:** Propriedades ópticas dos filmes de blenda G/A adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC) e dos filmes controle.

Blenda G/A	% EC	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
100/0	Controle	90,27±0,11 <sup>aA</sup>	-1,47±0,05 <sup>cE</sup>	4,28±0,29 <sup>cB</sup>	4,38±0,27 <sup>cB,C</sup>
	1%	83,85±0,21 <sup>bA</sup>	-5,23±0,17 <sup>bB</sup>	62,44±1,13 <sup>bD</sup>	61,96±1,14 <sup>bE</sup>
	10%	72,48±0,13 <sup>cA</sup>	17,22±0,13 <sup>aB</sup>	111,57±2,02 <sup>aA</sup>	113,59±1,93 <sup>aA</sup>
90/10	Controle	89,75±0,15 <sup>aA,B,C</sup>	-1,53±0,06 <sup>cE</sup>	4,93±0,46 <sup>cA</sup>	5,20±0,43 <sup>cA</sup>
	1%	83,24±0,17 <sup>bA,C</sup>	-4,39±0,05 <sup>bB</sup>	68,69±2,06 <sup>bC</sup>	68,17±2,06 <sup>bD</sup>
	10%	76,01±0,66 <sup>cB</sup>	12,21±0,87 <sup>aD</sup>	95,09±0,82 <sup>aB</sup>	96,19±1,01 <sup>aC</sup>
70/30	Controle	90,07±0,02 <sup>aA</sup>	-1,24±0,02 <sup>cD</sup>	3,57±0,07 <sup>cC</sup>	4,08±0,05 <sup>cC</sup>
	1%	81,06±0,86 <sup>bA</sup>	-1,93±1,10 <sup>bC</sup>	82,33±1,12 <sup>bA</sup>	81,90±1,08 <sup>bA</sup>
	10%	71,05±0,26 <sup>cA,C</sup>	18,91±0,22 <sup>aB</sup>	110,66±0,30 <sup>aA</sup>	113,26±0,20 <sup>aA</sup>
50/50	Controle	89,64±0,05 <sup>aB</sup>	-1,21±0,02 <sup>cD</sup>	4,32±0,00 <sup>cA, B</sup>	4,85±0,04 <sup>cB</sup>
	1%	82,43±0,34 <sup>bC</sup>	-3,83±0,40 <sup>bB</sup>	73,34±2,45 <sup>bB</sup>	72,86±2,45 <sup>bC</sup>
	10%	70,06±0,8 <sup>cC,D</sup>	19,84±1,14 <sup>aA,B</sup>	108,0±0,83 <sup>aA</sup>	111,08±0,59 <sup>aA</sup>
30/70	Controle	89,59±0,06 <sup>aC</sup>	-1,07±0,02 <sup>cC</sup>	4,10±0,06 <sup>cB</sup>	4,75±0,03 <sup>cB,C</sup>
	1%	82,81±0,34 <sup>bA,C</sup>	-4,41±0,25 <sup>bB</sup>	72,51±0,52 <sup>bB</sup>	72,00±0,50 <sup>bC</sup>
	10%	73,11±0,27 <sup>cA</sup>	15,84±0,39 <sup>aC</sup>	107,4±0,82 <sup>aA</sup>	109,25±0,89 <sup>aB</sup>
10/90	Controle	90,27±0,26 <sup>aA</sup>	-1,07±0,00 <sup>cB</sup>	3,73±0,07 <sup>cC</sup>	3,99±0,24 <sup>cD</sup>
	1%	83,90±0,06 <sup>bA</sup>	-7,00±0,03 <sup>bA</sup>	76,60±0,85 <sup>bB</sup>	76,06±0,83 <sup>bB</sup>
	10%	70,04±0,15 <sup>cD</sup>	20,45±0,36 <sup>aA</sup>	108,66±0,69 <sup>aA</sup>	111,83±0,58 <sup>aA</sup>
0/100	Controle	90,04±0,36 <sup>aA</sup>	-0,85±0,04 <sup>aA</sup>	3,24±0,19 <sup>bC</sup>	3,91±0,40 <sup>bD</sup>
	1%	83,86±0,26 <sup>bA</sup>	-6,81±0,11 <sup>bA</sup>	81,58±1,67 <sup>aC</sup>	80,99±1,68 <sup>aA</sup>
	10%	ND	ND	ND	ND

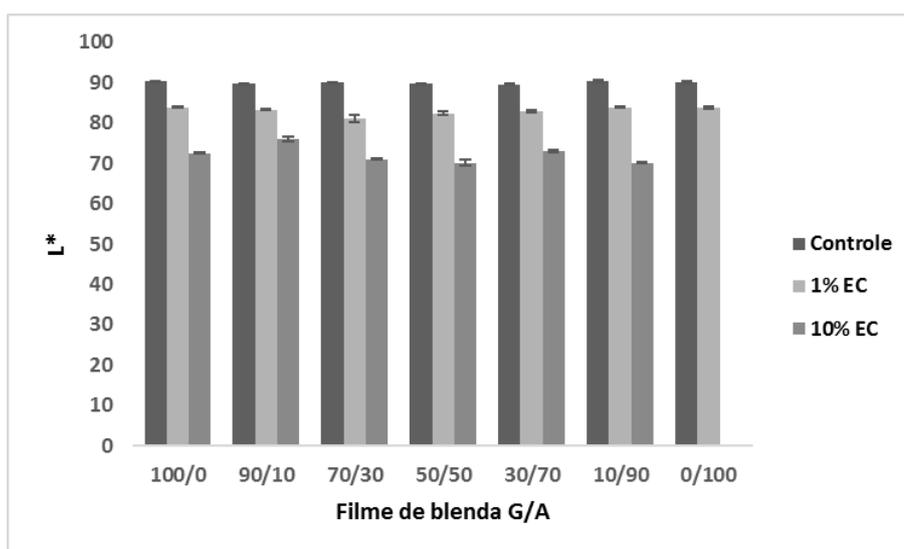
ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.3 observa-se que o parâmetro  $L^*$  (luminosidade) das blendas foram semelhantes independente da concentração de amido ou gelatina nas blendas. Os valores de  $L^*$  das blendas foram altos, na faixa de 89 a 90% indicando que os filmes de blenda G/A apresentaram alta luminosidade. Entretanto, a adição de EC provocou uma diminuição no valor de  $L^*$  em todos os tipos de blenda, portanto filmes menos luminosos foram obtidos em presença do EC. Assim, observa-se que um aumento na concentração de EC causou uma diminuição de 10% da luminosidade quando comparado ao controle, obtendo-se filmes menos luminosos e valores de  $L^*$  de ~70% quando adicionado 10% de EC.

**Figura 4.3:** Parâmetro  $L^*$  dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.

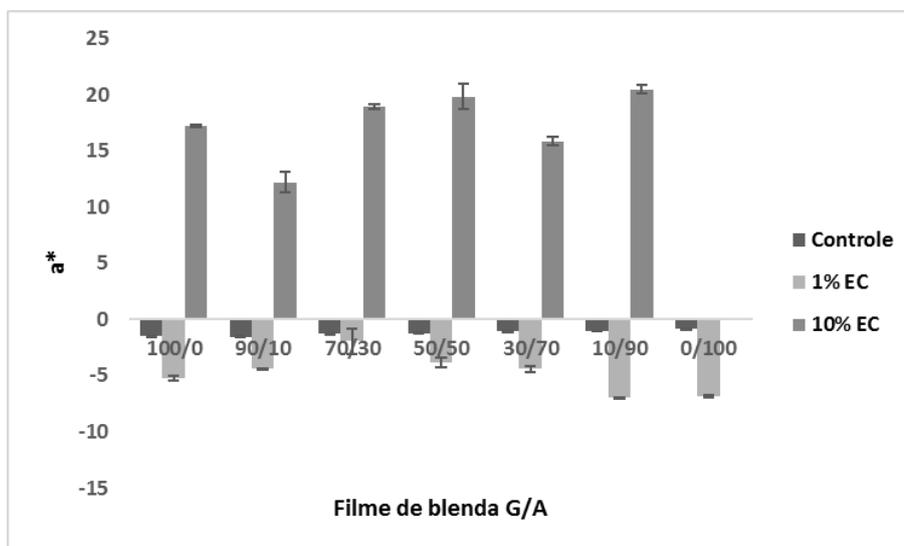


Fonte: Própria autoria.

Examinando a Figura 4.4 observa-se que os valores do parâmetro  $a^*$  ( $-a^*$  tons verde ao  $+a^*$  tons vermelho, ) das blendas G/A controle indicam presença de tons esverdeados nestas blendas. Por outro lado, os valores de  $a^*$  foram maiores quando utilizado maior concentração de gelatina enquanto que à medida que a concentração de amido aumentou o valor de  $a^*$  diminuiu, segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). A adição de 1% de EC no filme intensificou ainda mais o os tons verdes, pois aumentou os valores de  $a^*$  (-), principalmente em blendas com maior concentração de amido. A

blenda 70/30 apresentou menores tons esverdeados do que as outras blendas, enquanto a blenda com 90% de amido (10/90) apresentou maiores tons verde no filme. Entretanto, a adição de 10% de EC diminuiu os tons verdes e intensificou os tons vermelhos, pois os valores do parâmetro  $a^*$  foram positivos. Isto indicou que 10% de EC afeta significativamente a coloração dos filmes de blenda G/A. Também foi observado diferença significativa nos valores de  $a^*$  entre os filmes de blenda com diferentes concentrações de gelatina e amido quando adicionados de 10% de extrato de cúrcuma segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Filmes de blenda G/A 10/90 apresentaram maiores tons vermelhos enquanto a blenda com 10% de amido (90/10) apresentou menores tons vermelhos quando adicionados de 10% de extrato de cúrcuma. Portanto, em presença de maior concentração de amido na blenda, a adição de 10% de EC teve um efeito mais significativo na coloração do filmes, apresentando maiores tons vermelhos.

**Figura 4.4:** Parâmetro  $a^*$  dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.

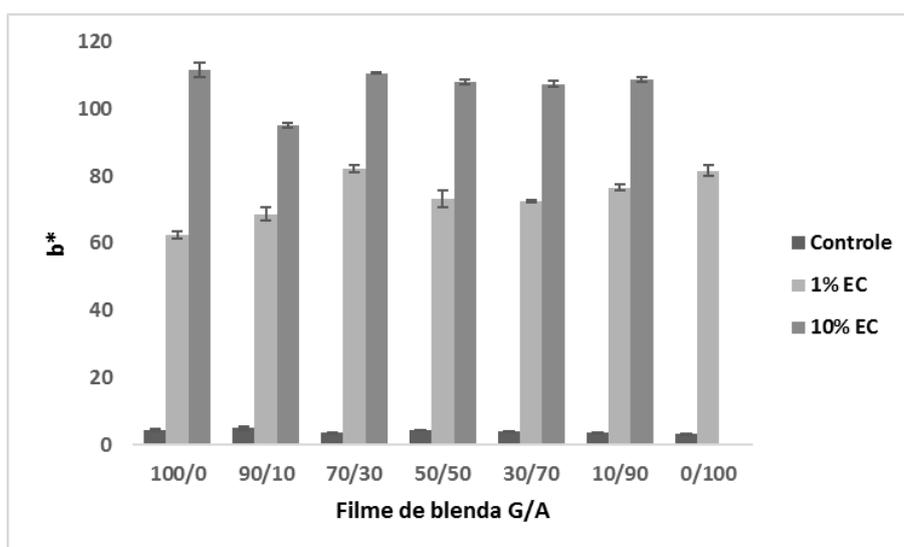


Fonte: Própria autoria.

A Figura 4.5 mostra que todos os filmes de blenda G/A adicionados ou não de extrato de cúrcuma apresentaram maiores tons amarelados, pois os valores do parâmetro  $b^*$  foram positivos ( $-b^*$  tons azul,  $+b^*$  tons amarelo). Segundo o teste de Tukey, a proporção de amido e gelatina nos filmes de blenda G/A controle teve efeito

significativo nos valores de  $b^*$ , obtendo-se maiores valores de  $b^*$  nos filmes com maior concentração de gelatina, como na blenda 90/10. A medida que aumentou-se a concentração de amido na blenda G/A, o valor de  $b^*$  diminuiu obtendo-se filmes menos amarelados. Por outro lado para as blendas com a mesma proporção de amido e gelatina (G/A) observa-se que a adição de extrato de cúrcuma causou um aumento na coloração amarelada a medida que aumentou a concentração de EC. O efeito da adição de EC na coloração do filmes foi o esperado, pois o extrato tornou os filmes de blenda G/A com maiores tons amarelados. Como este extrato teve alto conteúdo de curcumina, responsável da coloração amarelada do rizoma de cúrcuma, justifica-se a coloração amarelada dos filmes G/A com EC. Quando avaliado o efeito da proporção de amido e gelatina em filmes adicionados de extrato de cúrcuma observa-se que a 1% de extrato de cúrcuma, os filmes de blenda G/A 70/30 apresentaram maior valor de  $b^*$  enquanto a 10% de EC a concentrações maiores de 30% de amido foram obtidos filmes com maior valor de  $b^*$  e, portanto maiores tons amarelados. Por outro lado, a blenda com 10% de amido adicionados de 1 ou 10% de EC apresentaram menor valor de  $b^*$  quando comparados com os outros tipos de blenda. Similar ao observado com o parâmetro  $a^*$ , maiores concentrações de amido na blenda permite um maior efeito do EC sobre a coloração dos filmes.

**Figura 4.5:** Parâmetro  $b^*$  dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados 1% e 10% de EC.

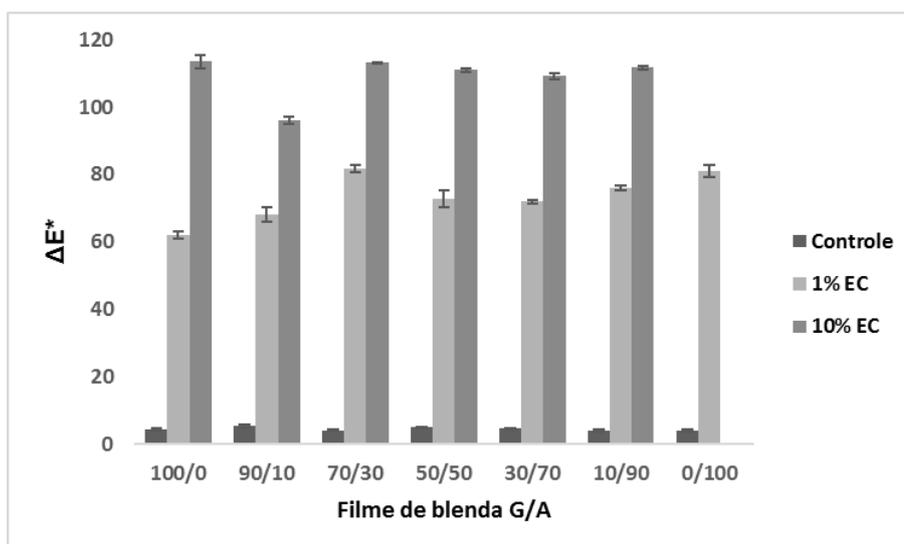


Fonte: Própria autoria.

A diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) é calculada a partir dos parâmetros  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$  comparados com um padrão branco, portanto é um reflexo de todos os parâmetros. A diferença de cor resulta como um indicador para mostrar qual filme foi mais colorido do que outro.

A Figura 4.6 mostra que os filmes G/A controle apresentaram valores de  $\Delta E^*$  na faixa de 3,9 a 5,2, sendo que uma alta concentração de gelatina na blenda permitiu obter maior valor de  $\Delta E^*$  enquanto que uma alta concentração de amido diminuiu este valor. Os valores de  $\Delta E^*$  das blendas controle aumentaram significativamente com a adição de EC tornando-se mais coloridos ( $\Delta E$ : 60 a 110). Analisando o efeito da concentração dos polímeros nas blendas com 1% e 10% EC, observa-se que blendas com > 30% (70/30) de concentração de amido adicionados de EC apresentaram-se mais coloridos do que as blendas com baixa concentração de amido. Os resultados de diferença de cor foram semelhantes ao obtido por BITENCOURT et al. (2014), quem produziu filmes de gelatina adicionados de extrato de cúrcuma.

**Figura 4.6.** Diferença total de cor dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.



Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 4.2 são apresentados os valores de opacidade dos filmes de blenda G/A controle, e adicionados de 1% e 10% de EC:

**Tabela 4.2.** Opacidade dos filmes de blenda G/A controle e dos filmes adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).

<b>BLENDA G/A</b>	<b>% EC</b>	<b>OPACIDADE (%)</b>
<b>100/0</b>	Controle	2,71 ± 0,31 <sup>bD</sup>
	1%	2,48 ± 0,06 <sup>bD</sup>
	10%	3,68 ± 0,07 <sup>aD</sup>
<b>90/10</b>	Controle	2,12 ± 0,15 <sup>cD</sup>
	1%	4,00 ± 0,62 <sup>bC</sup>
	10%	7,41 ± 0,59 <sup>aC</sup>
<b>70/30</b>	Controle	1,69 ± 0,21 <sup>cE</sup>
	1%	5,34 ± 0,14 <sup>bB</sup>
	10%	8,01 ± 0,14 <sup>aB,C</sup>
<b>50/50</b>	Controle	4,06 ± 0,02 <sup>bB</sup>
	1%	4,46 ± 0,14 <sup>bC</sup>
	10%	8,85 ± 0,48 <sup>aB,C</sup>
<b>30/70</b>	Controle	1,82 ± 0,21 <sup>cA,E</sup>
	1%	5,49 ± 0,10 <sup>bB</sup>
	10%	9,53 ± 0,89 <sup>aB</sup>
<b>10/90</b>	Controle	3,90 ± 0,43 <sup>bC</sup>
	1%	4,63 ± 0,16 <sup>bC</sup>
	10%	12,39 ± 0,10 <sup>aA</sup>
<b>0/100</b>	Controle	5,36 ± 0,49 <sup>aA</sup>
	1%	6,10 ± 0,14 <sup>aA</sup>
	10%	ND

ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Própria autoria.

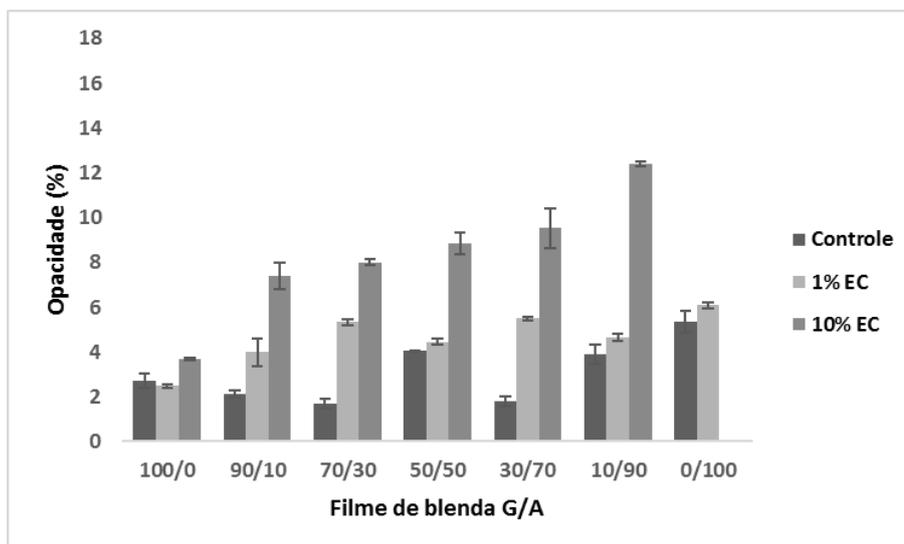
Os valores da opacidade dos filmes de blenda G/A da Tabela 4.2 são apresentados na Figura 4.7. Os filmes de amido puro apresentaram maior opacidade do

que os filmes de gelatina. Entretanto, observa-se que a adição de baixas concentrações de amido na blenda G/A (10 e 30%) causaram ainda uma diminuição da opacidade dos filmes quando comparado com os filmes de gelatina puro. A opacidade dos filmes de blenda G/A aumentaram quando foi utilizado 50% de amido, sendo este valor quase semelhante à opacidade dos filmes com 90% de amido, mas as blendas com 70% de amido não apresentaram esta tendência. Esta blenda apresentou baixa opacidade, semelhante ao valor obtido para filmes com baixas concentrações de amido. Pode-se dizer que mesmo nesta alta concentração de amido houve uma boa dispersão do amido e da gelatina obtendo-se filmes com menor opacidade. A maior opacidade da blenda 50/50 pode estar relacionado à baixa compatibilidade dos dois polímeros em tal proporção. Podshivalov et al. (2017) elaboraram blendas a partir de amido de batata (15-30% de amilose) e de gelatina e obtiveram que um aumento da proporção de amido na blenda diminuiu a transparência do filme. Entretanto, a concentração de 70% de amido não afetou significativamente a opacidade dos filmes obtendo-se valores semelhante às blendas com baixas concentrações de amido sendo mais próximos aos valores de opacidade de gelatina (2,71%). Fakhouri et al. (2015) observaram que um aumento na concentração de gelatina na blenda de amido de milho/gelatina diminuiu a opacidade dos filmes.

Por outro lado, todos os tipos de blenda apresentaram um aumento na sua opacidade com a adição de EC, a qual foi diretamente proporcional ao aumento da concentração de EC. Fabra et al. (2018) obtiveram um resultado semelhante ao obtido neste trabalho. Estes autores observaram que o aumento na concentração dos extratos fenólicos de chá verde e de semente de uva provocaram um aumento da opacidade, justificando que o resultado obtido é devido a uma maior presença de estruturas heterogêneas, promovendo uma maior dispersão da luz e aumentando a opacidade. Adilah et al. (2018) também observaram que uma maior adição de extrato de casca de manga produziu filmes com uma maior opacidade. Filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo extrato de alecrim foram produzidos por López-Córdoba et al. (2017). O alecrim é rico em ácido rosmarínico e ácido carnósico, que assim como os curcuminóides também são polifenóis (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017). Os autores determinaram que um aumento na concentração do extrato de alecrim no filme provocou um aumento da opacidade.

Os filmes de blenda G/A adicionados de 10% de EC apresentaram um efeito altamente significativo sobre a opacidade dos filmes, observando-se um aumento da opacidade diretamente proporcional ao aumento da concentração de amido nas blendas. Entretanto, os filmes G/A adicionados de 1% de EC não apresentaram uma relação diretamente proporcional à concentração dos polímeros. Assim, filmes de blendas G/A com concentrações de 50 e 90% de amido apresentaram menor opacidade e filmes com 30 e 70% de amido apresentaram maior opacidade. Possivelmente nestes filmes, o extrato de cúrcuma e o amido foram melhor dispersados na matriz polimérica da gelatina resultando em filmes mais opacos, e com valores próximos aos filmes de amido puro.

**Figura 4.7:** Opacidade dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.



Fonte: Própria autoria.

#### 4.2.2. Propriedades funcionais dos filmes

Na Tabela 4.3 são apresentadas as propriedades funcionais: umidade, solubilidade, PVA e ângulo de contato dos filmes de blenda G/A controle, adicionados de 1% EC e 10% de EC:

**Tabela 4.3:** Propriedades funcionais: umidade, solubilidade, PVA (permeabilidade ao vapor d'água) e ângulo de contato dos filmes de blenda G/A controle, adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).

Blenda G/A	%EC	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVAx10 <sup>-9</sup> (g.m/min.m <sup>2</sup> .Pa)	Ângulo de contato (°)
100/0	Controle	12,20 ± 0,96 <sup>aB</sup>	96,41 ± 0,79 <sup>aA</sup>	7,61 ± 0,74 <sup>aA</sup>	82,90 ± 0,26 <sup>bA</sup>
	1%	11,97 ± 0,35 <sup>aB</sup>	97,95 ± 0,85 <sup>aA</sup>	7,07 ± 0,38 <sup>aA</sup>	83,05 ± 0,08 <sup>bA</sup>
	10%	12,02 ± 0,29 <sup>aA</sup>	97,10 ± 0,93 <sup>aA</sup>	7,87 ± 0,86 <sup>aB</sup>	87,62 ± 1,00 <sup>aA</sup>
90/10	Controle	13,31 ± 0,82 <sup>aA</sup>	95,53 ± 0,97 <sup>aA</sup>	7,39 ± 0,70 <sup>aA</sup>	74,44 ± 0,74 <sup>bB</sup>
	1%	12,65 ± 0,24 <sup>aA</sup>	91,47 ± 0,80 <sup>bB</sup>	6,75 ± 1,33 <sup>aA,B</sup>	74,71 ± 0,26 <sup>bB</sup>
	10%	11,56 ± 1,02 <sup>aB</sup>	96,10 ± 1,92 <sup>aA</sup>	7,56 ± 0,45 <sup>aB</sup>	80,64 ± 0,83 <sup>aB</sup>
70/30	Controle	13,49 ± 0,46 <sup>aA</sup>	88,56 ± 0,86 <sup>aB</sup>	8,01 ± 0,60 <sup>bA</sup>	70,60 ± 0,89 <sup>bC</sup>
	1%	12,99 ± 0,61 <sup>aA</sup>	86,45 ± 1,47 <sup>aC</sup>	6,37 ± 0,64 <sup>bA,B</sup>	70,57 ± 1,07 <sup>bC</sup>
	10%	11,33 ± 0,19 <sup>bB</sup>	80,05 ± 1,03 <sup>cC</sup>	8,95 ± 1,31 <sup>aA</sup>	74,92 ± 0,59 <sup>aC</sup>
50/50	Controle	13,15 ± 0,22 <sup>aA</sup>	82,45 ± 1,86 <sup>aC</sup>	7,86 ± 0,56 <sup>aA</sup>	65,42 ± 0,43 <sup>bD</sup>
	1%	12,24 ± 0,15 <sup>bA</sup>	84,37 ± 1,35 <sup>aC</sup>	5,18 ± 0,03 <sup>bB</sup>	61,21 ± 0,64 <sup>cD</sup>
	10%	11,69 ± 0,24 <sup>cB</sup>	82,02 ± 1,80 <sup>aB</sup>	8,68 ± 1,09 <sup>a</sup>	68,73 ± 0,98 <sup>aD</sup>
30/70	Controle	13,94 ± 0,04 <sup>aA</sup>	72,32 ± 0,04 <sup>aD</sup>	6,39 ± 0,35 <sup>aA,B</sup>	57,22 ± 0,82 <sup>aE</sup>
	1%	10,97 ± 0,07 <sup>bC</sup>	73,32 ± 2,48 <sup>aD</sup>	3,96 ± 0,39 <sup>bC</sup>	56,29 ± 0,61 <sup>aE</sup>
	10%	10,48 ± 0,11 <sup>cB,C</sup>	63,22 ± 1,77 <sup>bD</sup>	6,95 ± 0,81 <sup>aC</sup>	55,36 ± 0,31 <sup>aE</sup>
10/90	Controle	13,49 ± 0,41 <sup>aA</sup>	69,58 ± 1,24 <sup>aE</sup>	5,21 ± 0,35 <sup>bB</sup>	44,77 ± 0,18 <sup>aF</sup>
	1%	11,19 ± 0,24 <sup>bC</sup>	66,63 ± 1,56 <sup>aE</sup>	3,42 ± 0,06 <sup>cC</sup>	42,12 ± 0,62 <sup>bF</sup>
	10%	10,14 ± 0,57 <sup>bC</sup>	51,77 ± 1,93 <sup>bE</sup>	6,28 ± 0,60 <sup>aC</sup>	42,87 ± 1,03 <sup>bF</sup>
0/100	Controle	13,98 ± 0,28 <sup>aA</sup>	31,06 ± 0,74 <sup>bF</sup>	5,86 ± 0,15 <sup>aB</sup>	33,80 ± 0,22 <sup>aG</sup>
	1%	11,34 ± 0,62 <sup>bC</sup>	56,66 ± 0,44 <sup>aF</sup>	3,36 ± 0,50 <sup>bC</sup>	30,43 ± 0,93 <sup>bG</sup>
	10%	ND	ND	ND	ND

ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

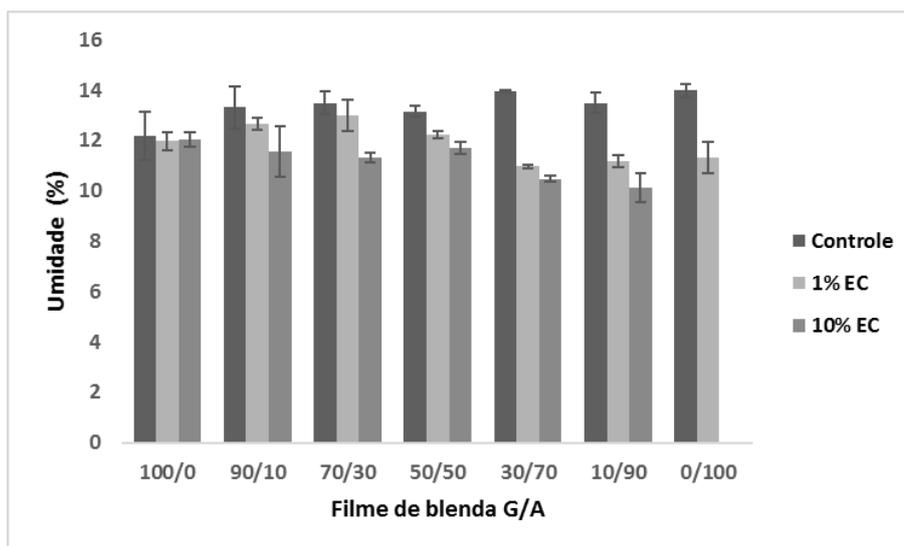
Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.8 pode ser observado que a umidade dos filmes de amido puro foi maior do que a umidade dos filmes de gelatina pura. Por outro lado, a umidade das

blendas G/A controle foram mais semelhantes aos filmes de amido puro. O amido é um polímero com características hidrofílicas devido a sua grande quantidade de grupos OH, permitindo uma maior interação com a água através de ligações de hidrogênio, o que justifica o maior teor de umidade dos filmes de amido e o efeito do amido na umidade dos filmes G/A quando comparados com os filmes de gelatina puro.

Por outro lado, a adição de extrato de cúrcuma nos filmes de blendas G/A provocou uma diminuição da umidade dos filmes de amido puro, sendo menos evidente este efeito nos filmes de gelatina pura. Observou-se um maior efeito do EC sobre a umidade nas blendas G/A e principalmente nas blendas com maior concentração de amido segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Este efeito foi também mais significativo quando adicionado 10% de extrato de cúrcuma. Sendo que a curcumina é um composto hidrofóbico, a sua presença na matriz polimérica do filme diminui a interação da água com os grupos OH presentes na matriz. Apesar do amido ser um polímero hidrofílico, em presença do EC, as blendas G/A com maior teor de amido (70 e 90%) foram os menos úmidos. (10,97% e 10,13%) do que as blendas com maior concentração de gelatina.

**Figura 4.8:** Teor de umidade dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.

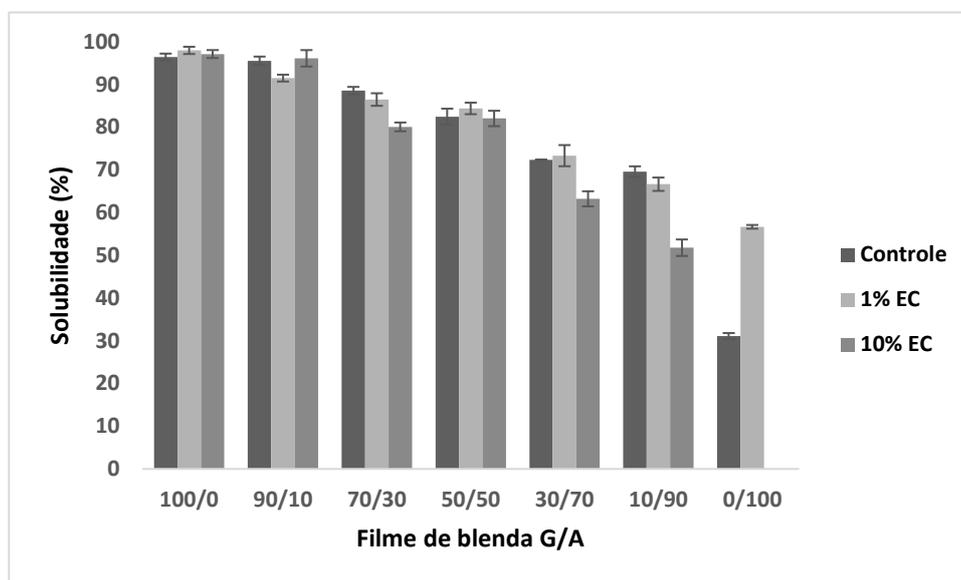


Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.9 observa-se que a solubilidade dos filmes de gelatina pura (96,41%) é maior do que a solubilidade dos filmes de amido puro (31,06%). A adição de amido na matriz de gelatina para a formação das blendas G/A causou uma diminuição diretamente proporcional ao aumento da concentração de amido na blenda (a partir de 95,53% na blenda 90/10 para 69,58% na blenda 10/90). Esta diminuição da solubilidade dos filmes pode estar relacionada à característica do amido de retrogradar durante o armazenamento do filme, tornando o material menos solúvel. Bourtoom e Chinnan (2008) observaram um comportamento diferente nas blendas de amido de arroz e quitosana. O aumento no conteúdo do amido na blenda tornou os filmes mais solúveis.

Por outro lado, a adição de EC (extrato de cúrcuma) não afetou a solubilidade dos filmes de gelatina pura ( $p > 0,05$ ), mas aumentou a solubilidade dos filmes de amido possivelmente pela imiscibilidade do EC na matriz hidrofílica do amido, sendo que o EC é um composto mais hidrofóbico. A boa interação da curcumina com os grupos hidrofóbicos da gelatina permitiu que este composto se dispersasse bem na matriz do filme não afetando significativamente a sua solubilidade nem da blenda com alta concentração de gelatina (90/10). Efeito contrário foi observado nas blendas com concentrações de amido  $> 30\%$ , pois nestes filmes foi observado uma diminuição da solubilidade com a adição de EC, principalmente em altas concentrações de EC (10%). Nesta concentração de EC observa-se uma diminuição da solubilidade diretamente proporcional ao aumento da concentração de amido nas blendas G/A. Em altas concentrações de amido, o EC pode estar formando estruturas com as moléculas de amilose que não permitem a entrada de água no filme evitando a formação de pontes de hidrogênio com os grupos OH da amilose e amilopectina, reduzindo assim a solubilidade do filme. Para o filme de amido puro, observa-se que a adição de 1% de EC provocou um aumento na solubilidade dos filmes, devido à baixa miscibilidade do EC neste tipo de matriz produzindo-se uma separação de fase no filme. Portanto, a presença da gelatina nos filmes de blenda G/A permite dispersar os curcuminóides na matriz de amido para formar filmes mais homogêneos e sem evidente separação de fases e menos solúveis do que os filmes de amido puro com EC.

**Figura 4.9:** Solubilidade dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.



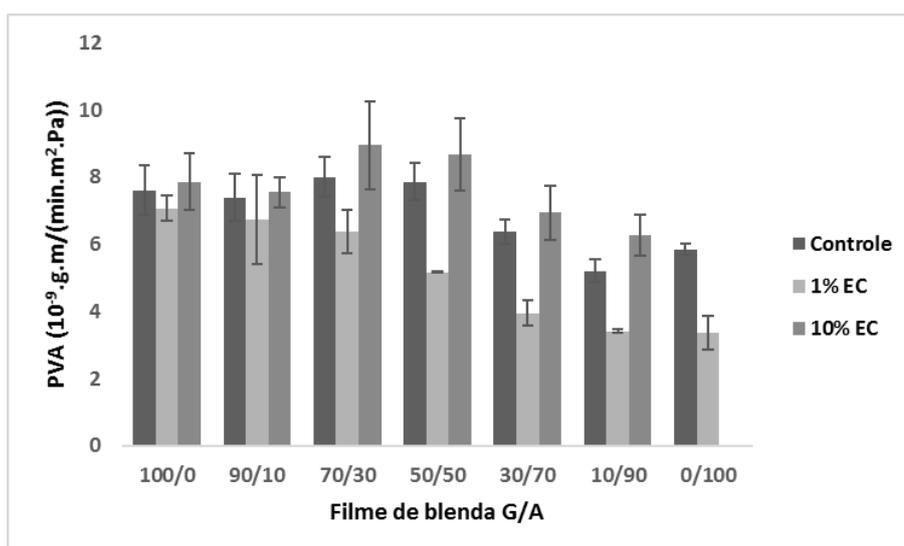
Fonte: Própria autoria.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) é uma propriedade resultante de diversos fatores que incluem a proporção da zona cristalina e amorfa, a interação entre os grupos funcionais com o vapor de água, a mobilidade da cadeia polimérica, o coeficiente de difusão molecular e a solubilidade em água dos componentes filmogênicos (MCHUGH; AVENA-BUSTILLOS; KROCHTA, 1993; GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

Na Figura 4.10 observa-se que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina ( $7,61 \times 10^{-9} \text{ g.m.min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ) foi maior do que a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca puro ( $5,86 \times 10^{-9} \text{ g.m.min}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ ). Baixas concentrações de amido nas blendas G/A (<50%) produziram filmes com valores de PVA semelhantes aos filmes de gelatina enquanto que altas concentrações de amido (70 e 90%) permitiram obter filmes menos permeáveis ao vapor de água do que os filmes de gelatina pura e próximos aos filmes de amido puro. Al-Hassan e Norziah (2012) produziram blendas a partir de amido de sagu (32-34% de amilose) e gelatina de peixe (81,3% de proteína solúvel) com 25% de glicerol utilizando a proporção de 5:1 a 2:1 de amido:gelatina, as quais não afetaram os valores de PVA dos filmes, diferente do observado neste trabalho.

Na Figura 4.10 também observa-se que a adição de 1% de EC diminuiu significativamente a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina e amido puro, assim como de todas as blendas G/A ( $p < 0,05$ ). Entretanto, a a adição de 10% de EC aumentou a permeabilidade ao vapor de água de todos os filmes. Em base a isto, pode-se dizer que baixas concentrações de EC permitem formar uma matriz polimérica de amido e gelatina mais homogênea, contínua e possivelmente com menor porosidade que evita a difusão do vapor de água através do filme. Este efeito é inverso quando maior concentração de EC é adicionada na matriz polimérica G/A, pois nesta concentração os curcuminóides podem estar interferindo na formação das interações amido-proteína e amido-amido, formando uma matriz descontínua que permite a passagem do vapor de água através dela, aumentando assim o valor da permeabilidade ao vapor de água. Apesar das blendas G/A em presença de 10% de EC serem mais permeáveis ao vapor de água do que os filmes com 1% de EC, observa-se na figura uma tendência em ambos filmes: concentrações de amido  $> 50\%$  permitiram obter filmes de G/A adicionadas de EC com menor permeabilidade ao vapor de água. Portanto menor concentração de gelatina no filme G/A evitou a difusão de água através do filme, diminuindo a permeabilidade ao vapor de água.

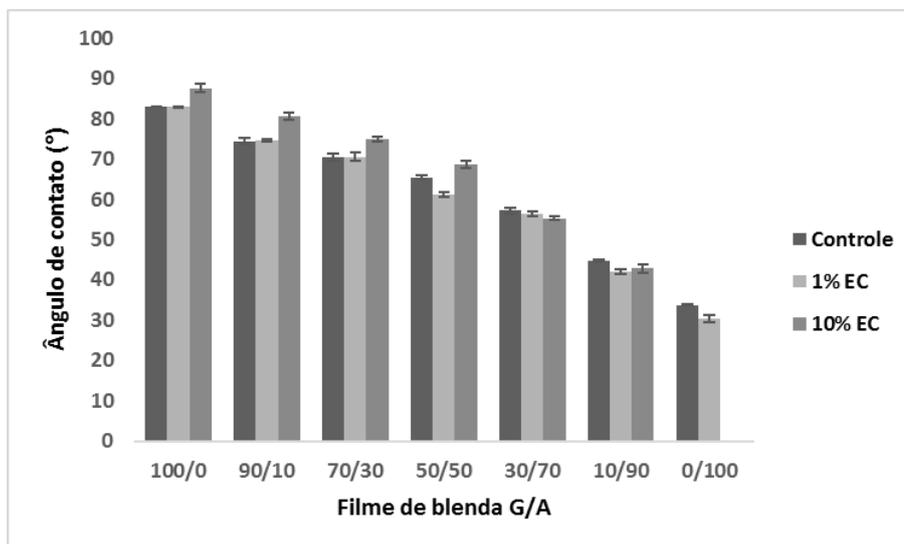
**Figura 4.10:** Permeabilidade ao vapor de água dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados 1% e 10% de EC.



Fonte: Própria autoria.

O balanço entre as forças coesivas do líquido e adesivas do líquido em uma superfície sólida resultam em um parâmetro conhecido como molhabilidade. Quanto maior o ângulo de contato, mais hidrofóbica é a superfície (RAMÍREZ et al., 2012). Na Figura 4.11 pode ser observado que os filmes de amido ( $33,80^\circ$ ) tem superfície mais hidrofílica sendo mais molháveis do que os filmes de gelatina ( $83^\circ$ ). Também observa-se que a adição de amido nos filmes de gelatina para a formação de blendas G/A causaram uma diminuição do ângulo de contato dos filmes (a partir de  $74,44^\circ$  para  $44,77^\circ$ ), sendo este efeito diretamente proporcional à concentração de amido. Portanto, conforme se aumenta o conteúdo de amido nas blendas, os filmes foram mais molháveis em água (menor ângulo de contato). Sendo o amido um polímero com maior grupos hidroxilas do que a gelatina justifica-se este comportamento do aumento da molhabilidade das blendas G/A com o aumento na concentração do amido. Analisando o efeito da adição de EC nas blendas G/A podemos destacar que a adição de 1% de EC não influenciou significativamente na molhabilidade de grande parte das blendas (exceto para a blenda 50/50 e 10/90). Para as blendas com a adição de 10% de EC houve um aumento significativo do ângulo de contato dos filmes com maior conteúdo de gelatina ( $> 50\%$ ) enquanto que para os filmes com maior porcentagem de amido ( $>70\%$ ) não foi observada uma diferença significativa no valor do ângulo de contato. A curcumina por ser um composto hidrofóbico tem uma baixa compatibilidade com o amido podendo formar agregados na matriz do filme em blendas com maior teor de amido, enquanto que com a gelatina, a curcumina pode interagir melhor através dos grupos apolares, que pode aumentar a característica hidrofóbica da superfície destes filmes.

**Figura 4.11:** Ângulo de contato dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.



Fonte: Própria autoria.

#### 4.2.3. Propriedades mecânicas

Na Tabela 4.4 são apresentadas os valores de espessura, tensão de ruptura (TR), alongação e módulo de Young (MY) dos filmes de gelatina e amido puros, as blendas controle, as blendas adicionadas de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC). A espessura dos filmes variou de 0,054 a 0,086 mm.

**Tabela 4.4:** Propriedades mecânicas: espessura, TR (tensão de ruptura), alongação e MY (módulo de Young) dos filmes controle, adicionados de 1% EC (Extrato de cúrcuma) e 10% de EC.

<b>Blenda G/A</b>	<b>% EC</b>	<b>Espessura (mm)</b>	<b>TR (MPa)</b>	<b>Elongação (%)</b>	<b>MY (MPa)</b>
<b>100/0</b>	Controle	0,086 ± 0,005 <sup>aA</sup>	18,19 ± 0,92 <sup>aA</sup>	49,12 ± 0,95 <sup>cA</sup>	460,9 ± 26,9 <sup>aB</sup>
	1%	0,086 ± 0,004 <sup>aA</sup>	10,29 ± 1,31 <sup>bA</sup>	70,17 ± 1,72 <sup>bA</sup>	138,4 ± 17,7 <sup>bE</sup>
	10%	0,084 ± 0,003 <sup>aA</sup>	8,75 ± 0,16 <sup>bB</sup>	97,10 ± 3,17 <sup>aA</sup>	68,5 ± 1,8 <sup>cF</sup>
<b>90/10</b>	Controle	0,065 ± 0,001 <sup>bC</sup>	10,70 ± 2,17 <sup>aB</sup>	35,81 ± 0,24 <sup>bB</sup>	336,4 ± 12,4 <sup>aC</sup>
	1%	0,084 ± 0,003 <sup>aA</sup>	8,96 ± 0,35 <sup>aA</sup>	59,59 ± 2,28 <sup>aB</sup>	175,5 ± 4,5 <sup>bD</sup>
	10%	0,081 ± 0,001 <sup>aA</sup>	10,22 ± 0,94 <sup>aA</sup>	60,64 ± 1,71 <sup>aB</sup>	175,0 ± 3,7 <sup>bE</sup>
<b>70/30</b>	Controle	0,067 ± 0,004 <sup>aC</sup>	7,65 ± 0,19 <sup>aC</sup>	36,11 ± 1,19 <sup>aB</sup>	273,1 ± 5,9 <sup>bD</sup>
	1%	0,071 ± 0,002 <sup>aB</sup>	6,10 ± 0,23 <sup>bB</sup>	35,81 ± 1,99 <sup>aC</sup>	301,9 ± 1,9 <sup>aC</sup>
	10%	0,064 ± 0,003 <sup>aC</sup>	5,88 ± 0,38 <sup>bC</sup>	15,92 ± 0,31 <sup>bD,E</sup>	196,3 ± 10,7 <sup>cD</sup>
<b>50/50</b>	Controle	0,066 ± 0,002 <sup>aC</sup>	5,11 ± 0,62 <sup>aD</sup>	6,38 ± 0,67 <sup>cC</sup>	304,3 ± 9,1 <sup>bC</sup>
	1%	0,068 ± 0,003 <sup>aB</sup>	5,47 ± 0,10 <sup>aC</sup>	13,35 ± 1,75 <sup>bD</sup>	346,9 ± 21,4 <sup>aC</sup>
	10%	0,071 ± 0,002 <sup>aB</sup>	5,22 ± 0,08 <sup>aC</sup>	19,52 ± 3,17 <sup>aC,D</sup>	311,8 ± 17,0 <sup>bC</sup>
<b>30/70</b>	Controle	0,069 ± 0,001 <sup>aC</sup>	6,77 ± 0,33 <sup>bD</sup>	7,97 ± 0,87 <sup>bC</sup>	351,6 ± 20,7 <sup>bC</sup>
	1%	0,061 ± 0,004 <sup>bB</sup>	8,63 ± 1,11 <sup>aA</sup>	7,65 ± 1,56 <sup>bE</sup>	466,8 ± 29,0 <sup>aB</sup>
	10%	0,068 ± 0,002 <sup>aC</sup>	5,56 ± 0,03 <sup>bC</sup>	24,457 ± 0,71 <sup>aC</sup>	408,3 ± 19,1 <sup>bA</sup>
<b>10/90</b>	Controle	0,077 ± 0,001 <sup>aB</sup>	10,85 ± 0,35 <sup>aB</sup>	2,319 ± 0,20 <sup>cD</sup>	449,6 ± 14,2 <sup>bB</sup>
	1%	0,065 ± 0,003 <sup>bB</sup>	8,04 ± 1,52 <sup>aA,B</sup>	8,04 ± 1,52 <sup>bE</sup>	496,0 ± 8,5 <sup>aA</sup>
	10%	0,054 ± 0,003 <sup>cC</sup>	6,74 ± 0,40 <sup>bC</sup>	11,33 ± 0,50 <sup>aE</sup>	348,1 ± 14,0 <sup>cB</sup>
<b>0/100</b>	Controle	0,067 ± 0,002 <sup>aB</sup>	10,53 ± 1,34 <sup>aB</sup>	1,57 ± 0,11 <sup>bD</sup>	634,8 ± 22,2 <sup>aA</sup>
	1%	0,063 ± 0,007 <sup>aB</sup>	5,59 ± 1,41 <sup>aC</sup>	9,43 ± 1,94 <sup>aD</sup>	375,1 ± 24,2 <sup>bC</sup>
	10%	ND	ND	ND	ND

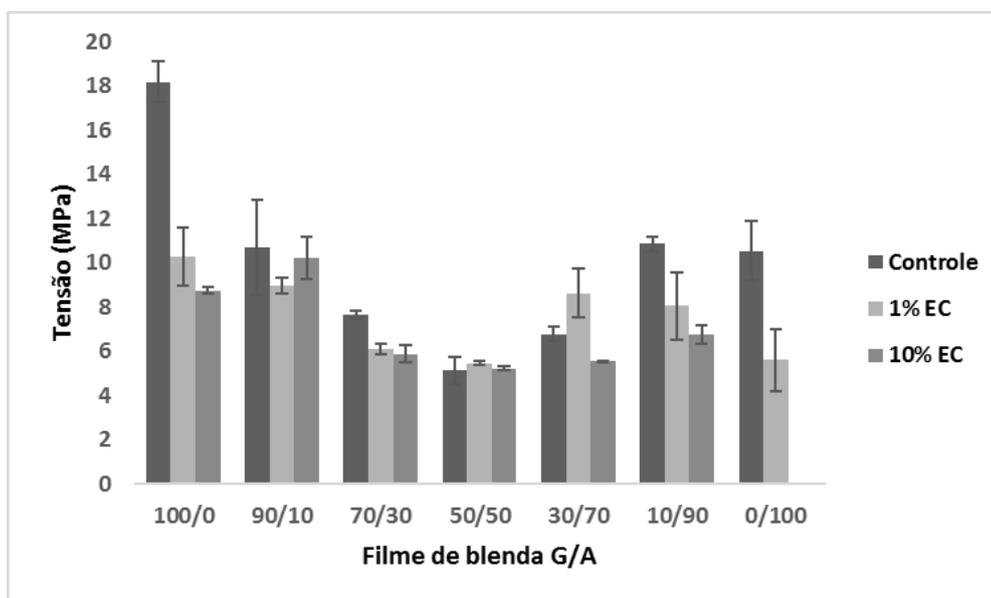
Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Própria autoria.

A tensão à ruptura é a tensão máxima que o filme suporta antes de sofrer ruptura no teste de tração. A Figura 4.12 mostra que os filmes de gelatina puro apresentam maior tensão à ruptura do que os filmes de amido. Assim, a adição de amido na matriz de gelatina permitiu obter filmes de blenda G/A com menor resistência mecânica quando comparado com os filmes de gelatina pura segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Portanto, os filmes tornam-se menos resistentes mecanicamente com a presença do amido na matriz de gelatina. Moléculas de proteínas e de polissacarídeos podem interagir de forma atrativa e também repulsiva. A interação entre os dois polímeros é resultante de diversas forças intermoleculares e intramoleculares entre os vários resíduos de aminoácidos da proteína e dos grupos funcionais do amido, podendo ser influenciada por diversos fatores como pH, força iônica e solvente do meio (DICKINSON, 1998). Foi observado um ponto crítico de mínima tensão ou resistência mecânica do filme G/A quando se utilizou a proporção 50/50 de amido e gelatina. Em concentrações maiores de 50% de amido observa-se que a tensão na ruptura do filme G/A aumenta até valores semelhantes ao filme de amido puro, como ocorreu na blenda 10/90. Filmes de blenda G/A com resistência mecânica intermediária e mais próximos aos filmes de amido puro podem ser obtidos utilizando baixa concentração de amido (10%) ou alta concentração de amido (90%). Concentrações intermediárias de amido ou de gelatina não favorecem à formação de uma matriz resistente mecanicamente.

Analisando o efeito da adição de extrato de cúrcuma na tensão à ruptura dos filmes de blenda G/A, observa-se na Figura 4.12 que a adição de EC nos filmes de amido e gelatina puros, assim como nas respectivas blendas G/A causou uma diminuição da tensão de ruptura. Ambas concentrações de extrato de cúrcuma utilizado (1 e 10%) causaram diminuição da resistência mecânica dos filmes de blenda G/A. A presença de EC na matriz dos filmes analisados pode interferir na formação de interações proteína-proteína, amido-amido ou amido-proteína aumentando os espaços intermoleculares das cadeias e tornando o filme menos resistente mecanicamente.

**Figura 4.12:** Tensão de ruptura dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.

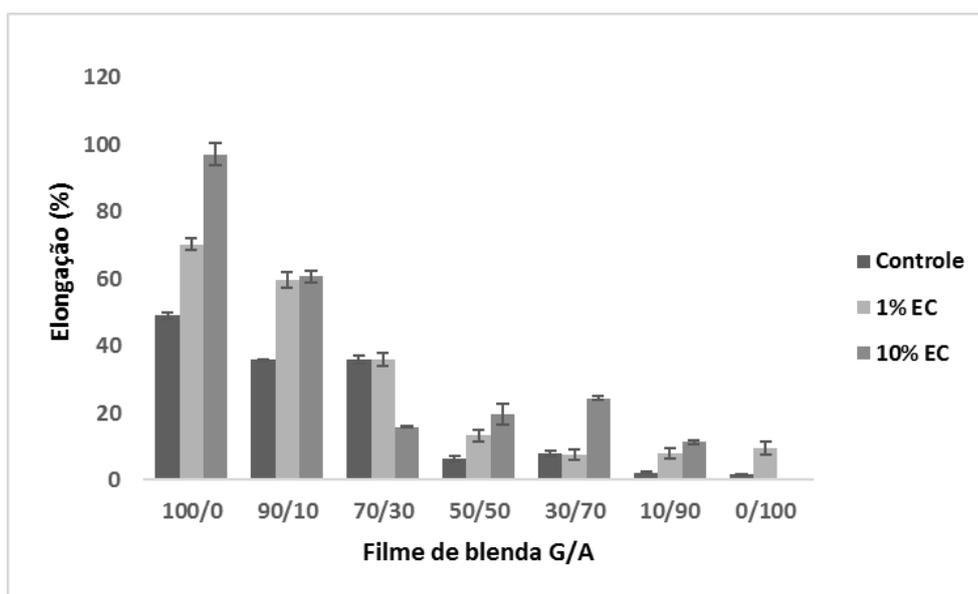


Fonte: Própria autoria.

A Figura 4.13 mostra que os filmes de gelatina puro apresentaram boa alongação (49,12%) quando comparados com os filmes de amido puro (1,53%), os quais foram mais rígidos e quebradiços. A adição de baixas concentrações de amido (<30%) causou uma diminuição moderada da alongação dos filmes G/A quando comparado com os filmes de gelatina puro. Entretanto concentrações >50% de amido no filme de blenda G/A tornou os filmes mais rígidos e quebradiços, semelhante aos filmes de amido puro. Tongdeesoontorn et al. (2012) produziram blendas a partir de amido de mandioca e gelatina e observaram que filmes com uma maior porcentagem de gelatina, geraram filmes com uma maior tensão de ruptura, como no atual estudo. Maniglia et al. (2019) produziram filmes a partir de amido de babaçu obtendo uma baixa alongação, (0,7-2,4%) assim como Basiak, Lenart e Debeaufo (2017) que produziram filmes a partir de diferentes fontes de amido (5,67-9,41%), demonstrando a rigidez dos filmes produzidos a partir do amido. Na Figura 4.13 também observa-se que o extrato de cúrcuma apresentou um efeito plastificante nos filmes de amido e gelatina puro, assim como nas blendas G/A. A adição de EC em filmes G/A com alta concentração de gelatina (90/10) afetou em forma mais pronunciada a alongação do filme, semelhante ao observado com os filmes de gelatina puro. Entretanto, este efeito foi mais moderado em filmes de

blenda G/A com concentrações de amido >30%. Por outro lado, um aumento na concentração do EC de 1 para 10% causou um ganho na elongação dos filmes de gelatina e das blends G/A com maior concentração de amido (>50%) melhorando a flexibilidade destes filmes. O extrato de cúrcuma pode atuar como um plastificante na matriz do filme, aumentando o espaço entre as cadeias poliméricas e resultando em uma diminuição da tensão e um aumento da elongação do filme. O seu efeito depende da boa incorporação na matriz do filme, e devido a seu carácter hidrofóbico justifica-se que este composto foi melhor incorporado nos filmes de gelatina pura e na blenda com 90% de gelatina aumentando a elongação destes filmes de forma notória.

**Figura 4.13.** Elongação dos filmes de blends gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.

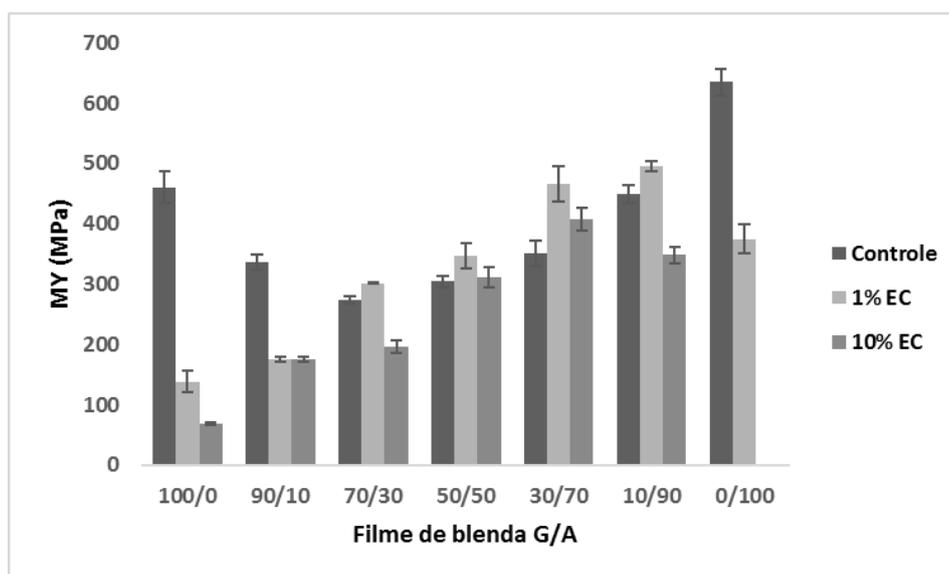


Fonte: Própria autoria.

O módulo de Young ou módulo de elasticidade está diretamente relacionado à rigidez do filme, quanto maior o módulo de Young, maior será a tensão necessária para deformar um determinado material. Na Figura 4.14 apresenta-se o módulo de Young (MY) dos filmes de gelatina e amido puros, das blends G/A controle e daquelas adicionadas de EC. Nesta figura observa-se que o filme de amido puro apresentou maior valor de MY do que os filmes de gelatina puro, portanto os filmes de amido puro foram mais rígidos do que os filmes de gelatina. Esta diferença na rigidez dos filmes de amido e gelatina influenciou na característica do filme de blenda G/A, pois em altas

proporções de gelatina (>50%), os filmes apresentaram-se menos rígidos e com maior proporção de amido a rigidez tende a aumentar. Al-Hassan e Norziah (2012) observou também que o filme de amido puro gerou um maior módulo de Young, sendo que conforme aumentava-se a proporção de gelatina de peixe, menor o valor do parâmetro. Analisando o efeito da adição do extrato de cúrcuma nos valores de MY dos filmes, observa-se na Figura 4.14 que em filmes com alta concentração de gelatina (90%), assim como em filmes de gelatina pura, a adição de 1 e 10% de EC diminuiu a rigidez dos filmes em forma drástica. Entretanto, em concentrações de amido >30% observou-se que a adição de 1% de EC aumentou a rigidez dos filmes de blenda G/A enquanto que a adição de 10% de EC diminuiu a rigidez destes filmes. O EC em maior quantidade pode ter um efeito plastificante, tornando as blendas menos rígidas.

**Figura 4.14.** Módulo de Young dos dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% e 10% de EC.



Fonte: Própria autoria.

#### 4.2.4. Atividade antioxidante

**Tabela 4.5:** Atividade antioxidante dos filmes controle, adicionados de 1% EC (Extrato de cúrcuma) ou 10% de EC.

<b>Blenda G/A</b>	<b>% EC</b>	<b>Atividade Antioxidante (%)</b>
<b>100/0</b>	Controle	2,08 ± 0,72 <sup>cA</sup>
	1%	33,57 ± 2,51 <sup>bA</sup>
	10%	88,38 ± 1,46 <sup>aA</sup>
<b>90/10</b>	Controle	1,69 ± 0,85 <sup>cA</sup>
	1%	31,20 ± 2,70 <sup>bA</sup>
	10%	87,47 ± 2,33 <sup>aA</sup>
<b>70/30</b>	Controle	1,08 ± 2,0 <sup>cA</sup>
	1%	31,91 ± 2,19 <sup>bA</sup>
	10%	87,69 ± 2,52 <sup>aA</sup>
<b>50/50</b>	Controle	2,47 ± 0,81 <sup>cA</sup>
	1%	35,15 ± 1,45 <sup>bA</sup>
	10%	87,17 ± 0,54 <sup>aA</sup>
<b>30/70</b>	Controle	1,13 ± 3,25 <sup>cA</sup>
	1%	33,77 ± 3,23 <sup>bA</sup>
	10%	85,57 ± 1,36 <sup>aA</sup>
<b>10/90</b>	Controle	1,43 ± 1,72 <sup>cA</sup>
	1%	31,88 ± 1,98 <sup>bA</sup>
	10%	83,92 ± 0,08 <sup>aA</sup>
<b>0/100</b>	Controle	2,38 ± 1,70 <sup>bA</sup>
	1%	30,19 ± 1,73 <sup>aA</sup>
	10%	ND

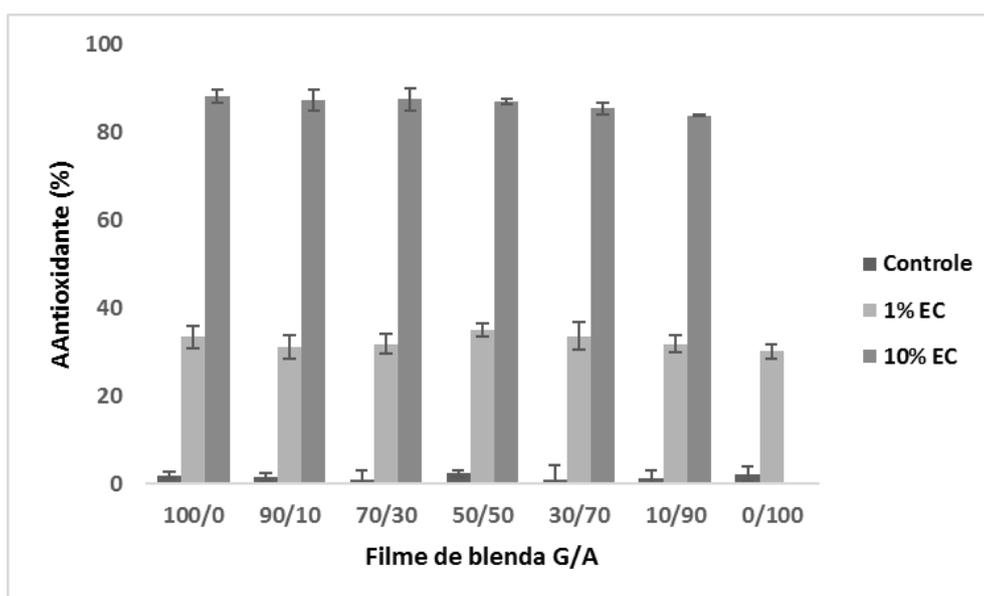
ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Própria autoria.

O DPPH radicalar trata-se de um radical livre estável muito utilizado em testes de atividade antioxidante de componentes naturais. Quando em solução metanólica, possui uma absorção máxima em 517 nm, que é atenuada quando o DPPH reage com uma substância doadora de prótons e gera a difenil-picril-hidrazina, a qual possui uma coloração amarelada (WANG et al., 2010). Através do teste com o DPPH é possível analisar se as blendas G/A com adição de EC possuem atividade antioxidante. Na Figura 4.15 observa-se que os filmes de gelatina ou de amido de mandioca apresentam baixa atividade antioxidante (2,5%). Com a adição de EC houve um ganho nesta propriedade, obtendo-se valores em torno de 86,97% quando adicionado 10% de EC. A adição de 10% de extrato de cúrcuma consumiu significativamente uma maior porcentagem dos radicais do que com apenas 1% de extrato ( $p < 0,05$ ), portanto maior atividade antioxidante foi obtida em filmes adicionados de 10% de extrato de cúrcuma para todas as blendas analisadas independente da concentração de amido ou de gelatina. O resultado está de acordo com Etxabide et al. (2017) que avaliaram o efeito da reticulação em filmes de gelatina, lactose e tetrahidrocurcumina (um composto derivado da curcumina) e obtiveram que a presença de tetrahidrocurcumina nos filmes aumentou expressivamente a atividade antioxidante pelo teste de DPPH radicalar.

**Figura 4.15:** Atividade Antioxidante dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) variando as proporções dos polímeros e adicionados de 1% ou 10% de EC.



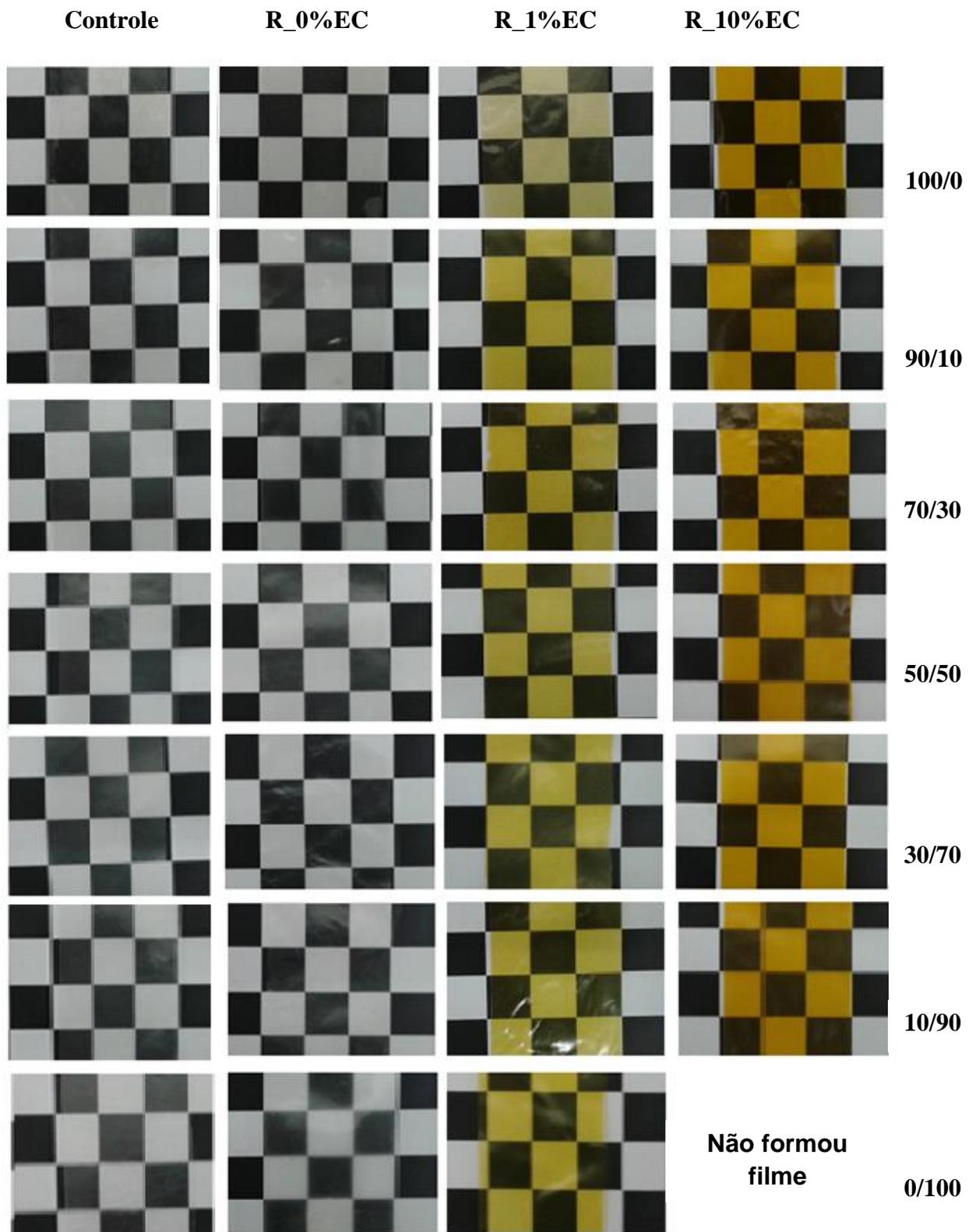
Fonte: Própria autoria.

### **4.3. Filmes de blendas G/A reticuladas com ácido cítrico e adicionadas de EC**

#### **4.3.1. Aspecto visual e propriedades ópticas dos filmes**

Na Figura 4.16 apresentam-se os filmes de blendas G/A reticulados com ácido cítrico e com e sem adição de 1 e 10% de EC. Observa-se que os filmes de blenda G/A reticulados apresentam boa aparência visual, homogêneos e boa transparência sendo similares aos filmes sem reticulação ou filmes controle. Os filmes de amido puro apresentaram certa opacidade mesmo reticulados. Também se observa que a adição de EC tornou todos os filmes coloridos, apresentando tons amarelados. Por outro lado, a reticulação não favoreceu a incorporação de 10% de EC nos filmes de amido puro, mostrando um comportamento semelhante aos filmes sem reticular, isto é, não foi possível ser removido das placas.

**Figura 4.16:** Aspecto visual das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma (EC).



Fonte: Própria autoria.

**Tabela 4.6:** Valores do parâmetros L\*, a\*, b\* e diferença de cor ( $\Delta E^*$ ) dos filmes controle, reticulados ou não de 1% ou 10% de extrato de cúrcuma (EC).

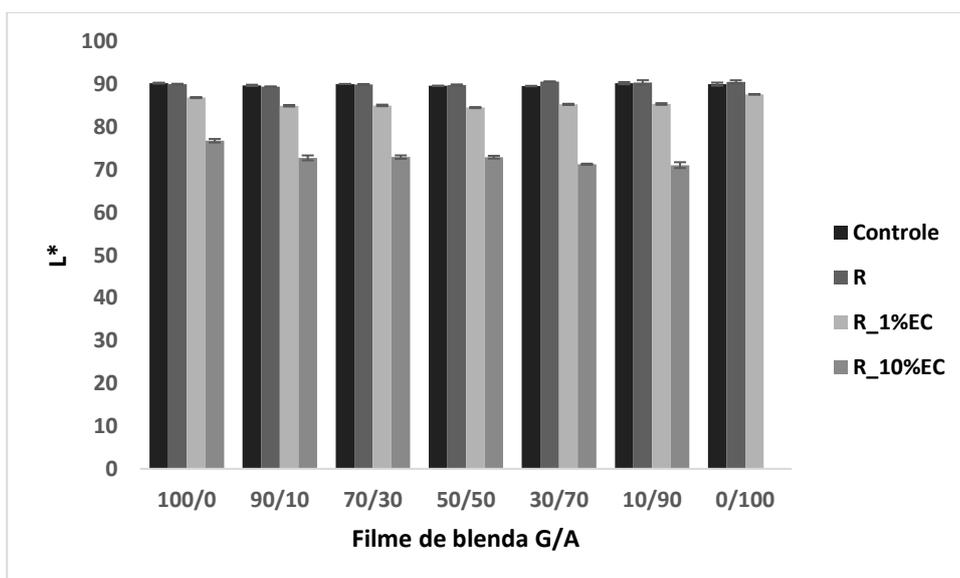
Blenda G/A	% EC	L*	a*	b*	$\Delta E^*$
100/0	Controle	90,27±0,11 <sup>aA</sup>	-1,47±0,05 <sup>cD</sup>	4,28±0,29 <sup>cB</sup>	4,38±0,27 <sup>cB,C</sup>
	0% R	90,00±0,12 <sup>aA</sup>	-1,38±0,03 <sup>cC</sup>	4,12±0,31 <sup>cB</sup>	4,47±0,25 <sup>cB</sup>
	1% R	86,89±0,12 <sup>bA</sup>	-10,64±0,1 <sup>aC</sup>	68,20±0,91 <sup>bC</sup>	67,85±0,90 <sup>bC</sup>
	10% R	76,79±0,41 <sup>cA</sup>	10,48±0,67 <sup>bC</sup>	114,78±0,38 <sup>aA</sup>	115,16±0,30 <sup>aA</sup>
90/10	Controle	89,75±0,15 <sup>aA</sup>	-1,53±0,06 <sup>cD</sup>	4,93±0,46 <sup>cA,B</sup>	5,20±0,43 <sup>cA</sup>
	0% R	89,44±0,02 <sup>aA</sup>	-1,50±0,04 <sup>cD</sup>	5,02±0,17 <sup>cA</sup>	5,48±0,11 <sup>cA</sup>
	1% R	84,98±0,18 <sup>bB</sup>	-8,95±0,28 <sup>bA</sup>	81,07±1,92 <sup>bB</sup>	80,54±1,89 <sup>bB</sup>
	10% R	72,78±0,57 <sup>cB</sup>	16,47±0,75 <sup>aB</sup>	110,82±0,91 <sup>aB</sup>	112,69±1,10 <sup>aA</sup>
70/30	Controle	90,07±0,02 <sup>aA</sup>	-1,24±0,02 <sup>cC</sup>	3,57±0,07 <sup>dC</sup>	4,08±0,05 <sup>cC</sup>
	0% R	89,96±0,04 <sup>aA</sup>	-1,40±0,03 <sup>cC</sup>	4,29±0,06 <sup>cB</sup>	4,60±0,02 <sup>cB</sup>
	1% R	85,06±0,18 <sup>bB</sup>	-8,57±0,26 <sup>bA</sup>	84,39±1,34 <sup>bB</sup>	83,78±1,32 <sup>bA,B</sup>
	10% R	72,96±0,40 <sup>cB</sup>	17,71±0,27 <sup>aB</sup>	106,67±1,41 <sup>aC</sup>	108,83±1,48 <sup>aB</sup>
50/50	Controle	89,64±0,05 <sup>aA</sup>	-1,21±0,02 <sup>cC</sup>	4,32±0,00 <sup>cB</sup>	4,85±0,04 <sup>cB</sup>
	0% R	89,84±0,13 <sup>aA</sup>	-1,51±0,00 <sup>cD</sup>	4,46±0,08 <sup>cB</sup>	4,82±0,15 <sup>cA</sup>
	1% R	84,55±0,12 <sup>bB</sup>	-8,47±0,14 <sup>bA</sup>	82,82±1,00 <sup>bB</sup>	82,27±0,99 <sup>bB</sup>
	10% R	72,94±0,32 <sup>cB</sup>	17,52±0,47 <sup>aB</sup>	111,46±0,92 <sup>aB</sup>	113,45±1,00 <sup>aA</sup>
30/70	Controle	89,59±0,06 <sup>bA</sup>	-1,07±0,02 <sup>dB</sup>	4,10±0,06 <sup>dB</sup>	4,75±0,03 <sup>cB</sup>
	0% R	90,61±0,06 <sup>aA</sup>	-1,23±0,03 <sup>cB</sup>	3,11±0,23 <sup>cC</sup>	3,39±0,17 <sup>cC</sup>
	1% R	85,30±0,14 <sup>cB</sup>	-9,43±0,21 <sup>bB</sup>	87,15±0,91 <sup>bA</sup>	86,58±0,89 <sup>bA</sup>
	10% R	71,28±0,14 <sup>dB</sup>	20,18±0,19 <sup>aA</sup>	111,05±0,50 <sup>aB</sup>	113,82±0,51 <sup>aA</sup>
10/90	Controle	90,27±0,26 <sup>aA</sup>	-1,07±0,00 <sup>cB</sup>	3,73±0,07 <sup>cC</sup>	3,99±0,24 <sup>cC</sup>
	0% R	90,43±0,53 <sup>aA</sup>	-1,14±0,05 <sup>cB</sup>	3,16±0,31 <sup>cC</sup>	3,55±0,60 <sup>cB,C</sup>
	1% R	85,39±0,20 <sup>bB</sup>	-8,63±0,28 <sup>bA</sup>	87,04±0,67 <sup>bA</sup>	86,38±0,66 <sup>bA</sup>
	10% R	71,08±0,68 <sup>cB</sup>	19,15±0,86 <sup>aA</sup>	95,99±0,52 <sup>aD</sup>	99,23±0,79 <sup>aC</sup>
0/100	Controle	90,04±0,36 <sup>aA</sup>	-0,85±0,04 <sup>aA</sup>	3,24±0,19 <sup>cC</sup>	3,91±0,40 <sup>bC</sup>
	0% R	90,56±0,38 <sup>aA</sup>	-0,89±0,01 <sup>aA</sup>	2,40±0,04 <sup>bD</sup>	3,10±0,37 <sup>bD</sup>
	1% R	87,64±0,08 <sup>bA</sup>	-11,11±0,10 <sup>bC</sup>	65,17±0,29 <sup>aD</sup>	64,87±0,30 <sup>aC</sup>
	10% R	ND	ND	ND	ND

ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

A Figura 4.17 mostra que não houve influência significativa da reticulação com ácido cítrico sobre a luminosidade dos filmes de gelatina e amido puros. Este comportamento se manteve nas blendas G/A independente da concentração de amido e gelatina segundo o teste de Tukey ( $p > 0,05$ ). O parâmetro  $L^*$  dos filmes controle e reticulados com ácido cítrico foi de  $\sim 90$ , portanto estes filmes apresentaram alta luminosidade. Porém a adição de extrato de cúrcuma 1% ou 10% diminuiu a luminosidade de todos os filmes de blenda G/A, tal como foi também observado para os filmes de amido e gelatina puros, sendo mais evidente este efeito quando utilizado 10% de EC. Também foi observado pouca diferença significativa entre as diferentes proporções dos polímeros (gelatina ou amido) sobre o valor do parâmetro  $L^*$  dos filmes de blenda G/A com adição de EC.

**Figura 4.17:** Parâmetro  $L^*$  das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.



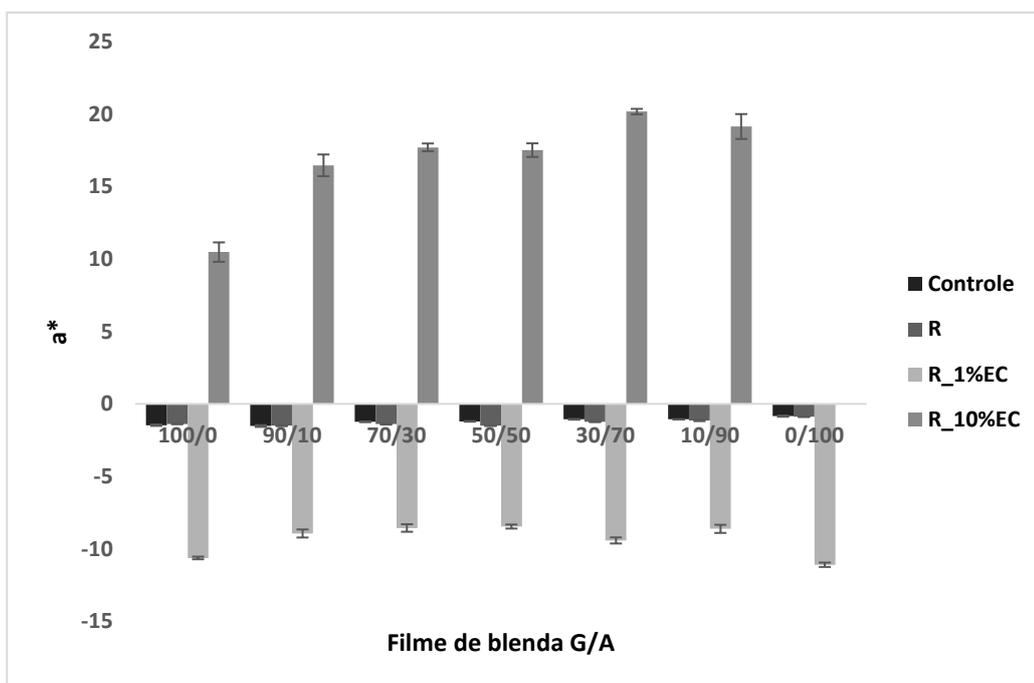
Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.18 pode ser observado que os filmes de blenda G/A controle e reticulados apresentaram valores de  $a^*$  quase semelhantes, portanto pode-se dizer que a reticulação não afetou este parâmetro óptico e que estes filmes apresentam maiores tons verdes. Estes tons foram intensificados com a adição de 1% de extrato de cúrcuma, assim maiores valores do parâmetro  $a^*$  foram obtidos nos filmes reticulados e

adicionados de EC. Entretanto, tonalidades vermelhas foram mais evidentes nos filmes reticulados e adicionados de 10% de EC. Observou-se também um efeito da concentração dos polímeros no parâmetro  $a^*$  do filme reticulado, sendo mais evidente quando adicionado 10% de EC. Assim, observa-se uma grande influência da concentração de EC no parâmetro  $a^*$ , provavelmente resultante da interação da curcumina em baixa e em alta concentração com os polímeros da matriz filmogênica. Uranga et al. (2016) prepararam filmes de gelatina de peixe, glicerol, diversas concentrações de ácido cítrico e pH ajustado para 10 e observaram que altas concentrações de ácido cítrico provocaram um efeito significativo no parâmetro  $a^*$ , onde foi gerada uma tonalidade mais vermelha, diferente ao que foi observado ao atual trabalho devido principalmente a diferentes condições de preparo dos filmes.

Na Figura 4.18 também observa-se que filmes reticulados e adicionados de EC com maior proporção de amido apresentaram um maior aumento no parâmetro  $a^*$  segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Assim, a blenda 30/70 G/A apresentou maiores tons verdes quando adicionados de 1% de EC e maiores tons vermelhos quando adicionados de 10% de EC.

**Figura 4.18:** Parâmetro  $a^*$  das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.

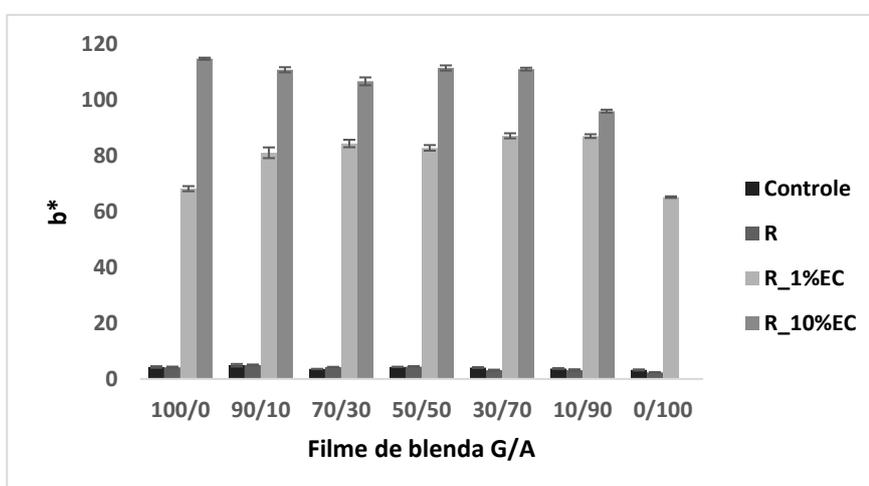


Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.19 pode ser observado que a reticulação diminuiu o valor do parâmetro  $b^*$  dos filmes de amido puro, mas não teve efeito significativo sobre este valor nos filmes de gelatina puros. Da mesma forma, também foi observado que um aumento na concentração de amido causa uma diminuição no valor deste parâmetro, portanto filmes menos amarelados podem ser obtidos quando adicionado mais amido na blenda reticulada (70 e 90%). Reddy e Yang, (2010) manifestaram que a reticulação com ácido cítrico pode causar o amarelamento, especialmente em filmes de proteínas, durante um longo período de cura ou mesmo durante um prolongado período de armazenamento. Como os filmes produzidos neste trabalho foram caracterizados após 48 horas de armazenamento não foi observado mudanças significativas no valor do parâmetro  $b^*$  dos filmes com maior teor de gelatina.

Por outro lado um efeito mais significativo e positivo sobre este parâmetro foi observado quando adicionado 1 e 10% de EC. Porém foi observado um efeito diferente da concentração de EC em função da proporção dos polímeros presentes na blenda G/A. Assim a adição de 1% EC aumentou em forma mais significativa o valor de  $b^*$  nos filmes com maior concentração de amido (70 e 90%) enquanto a adição de 10% de EC diminuiu o valor de  $b^*$  do filme com maior concentração de amido (90%) tornando estes filmes de blenda G/A reticulados menos amarelados do que as outras blendas estudadas neste trabalho.

**Figura 4.19:** Parâmetro  $b^*$  das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.

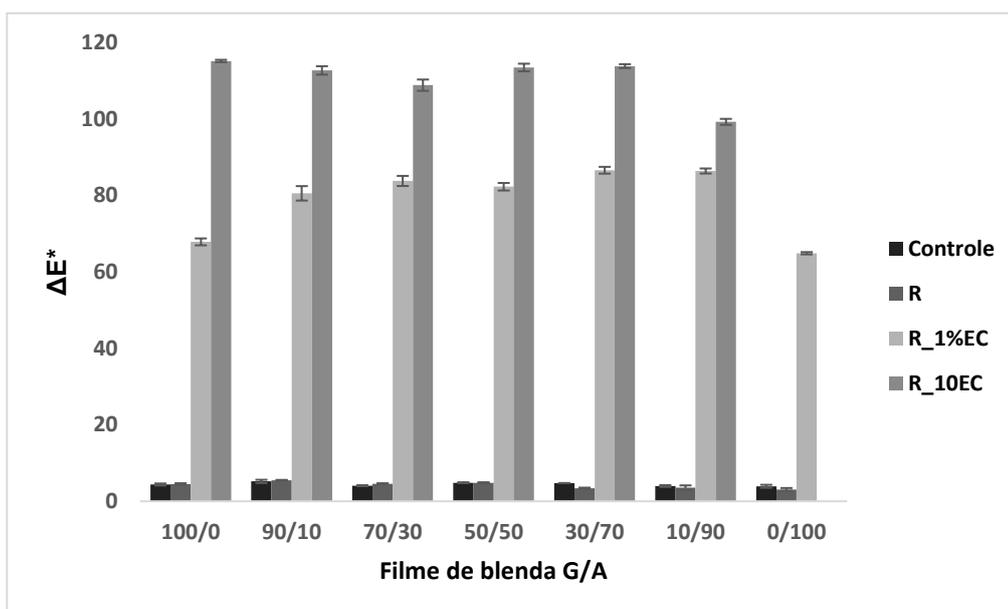


Fonte: Própria autoria.

A diferença de cor é resultante dos três parâmetros: L\*, a\*, b\*. Na Figura 4.20 pode ser verificado que as blendas com maior concentração de amido (70 e 90%) apresentaram menor coloração quando reticuladas com ácido cítrico. As outras blendas não apresentaram diferença significativa no valor da diferença de cor por efeito da reticulação. Assim, filmes com maior concentração de gelatina da mesma forma que os filmes de gelatina puro não apresentam mudanças na coloração dos filmes por efeito da reticulação.

Por outro lado, a adição de 1 e 10% de EC apresentou uma diferença mais significativa e positiva no valor de  $\Delta E^*$  tornando os filmes mais coloridos quanto maior foi a concentração de EC. Porém, a concentração de EC apresentou um diferente efeito sobre a coloração do filme G/A em função à concentração dos polímeros presentes. Assim, filmes de blenda G/A adicionados de 1% EC foram mais coloridos quando utilizado maior concentração de amido (70 e 90%) enquanto filmes adicionados de 10% de EC foram menos coloridos quando utilizado maior concentração de amido.

**Figura 4.20:** Diferença total de cor dos filmes das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.



Fonte: Própria autoria.

Na Tabela 4.7 é apresentado os valores da opacidade dos filmes de blenda G/A controle, reticulados e reticulados com adição de 1% e 10% de EC.

**Tabela 4.7:** Opacidade dos filmes de blenda G/A controle, reticulados (R) sem extrato de cúrcuma (EC) e reticulados e adicionados de 1% e 10% de EC.

<b>BLENDA G/A</b>	<b>%EC</b>	<b>OPACIDADE (%)</b>
<b>100/0</b>	Controle	2,71±0,31 <sup>bC</sup>
	0%R	1,16±0,32 <sup>cD</sup>
	1%R	3,77±0,27 <sup>bD</sup>
	10%R	5,75±0,50 <sup>aE</sup>
<b>90/10</b>	Controle	2,12±0,15 <sup>cC</sup>
	0%R	1,26±0,09 <sup>dD</sup>
	1%R	4,00±0,17 <sup>bC</sup>
	10%R	8,57±0,36 <sup>aD</sup>
<b>70/30</b>	Controle	1,69±0,21 <sup>cD</sup>
	0%R	1,93±0,10 <sup>cC</sup>
	1%R	5,23±0,11 <sup>bB</sup>
	10%R	12,33±0,83 <sup>aC</sup>
<b>50/50</b>	Controle	4,06±0,02 <sup>bB</sup>
	0%R	2,64±0,10 <sup>cB</sup>
	1%R	4,70±0,40 <sup>bC</sup>
	10%R	13,85±0,55 <sup>aB</sup>
<b>30/70</b>	Controle	1,82±0,21 <sup>dD</sup>
	0%R	2,77±0,23 <sup>cB</sup>
	1%R	4,33±0,11 <sup>bC</sup>
	10%R	16,18±0,13 <sup>aA</sup>
<b>10/90</b>	Controle	3,90±0,43 <sup>cB</sup>
	0%R	3,58±1,04 <sup>cA</sup>
	1%R	6,43±0,19 <sup>bA</sup>
	10%R	16,95±0,90 <sup>aA</sup>
<b>0/100</b>	Controle	5,36±0,49 <sup>bA</sup>
	0%R	3,98±0,30 <sup>cA</sup>
	1%R	5,64±0,18 <sup>aB</sup>
	10%R	ND

ND: Não determinado.

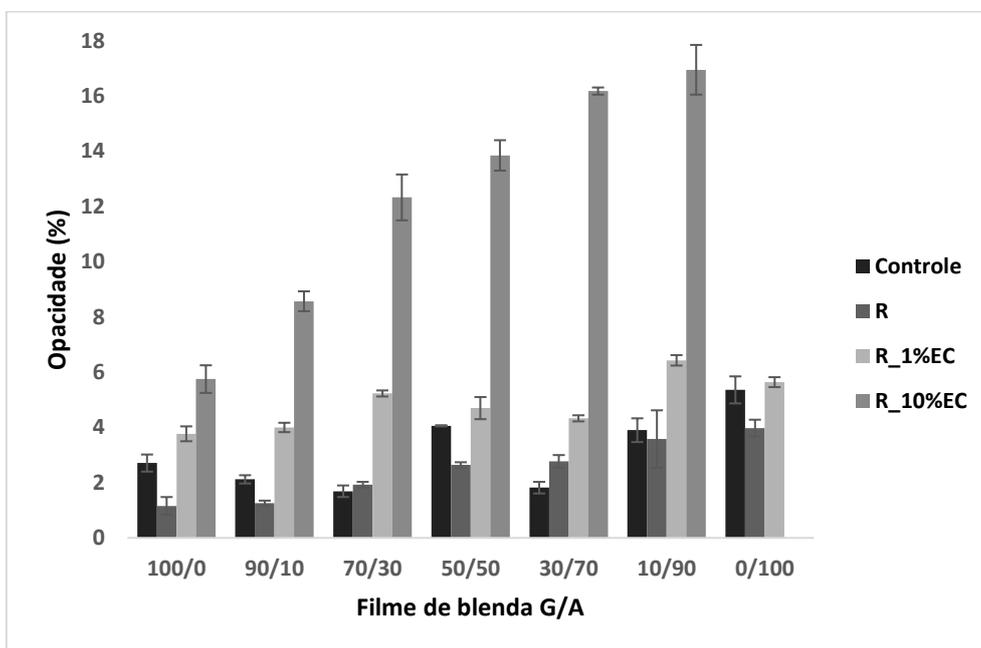
Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Própria autoria.

A Figura 4.21 mostra que a reticulação com ácido cítrico afetou de forma negativa a opacidade dos filmes de blenda G/A independente da concentração de gelatina e amido. Este comportamento foi semelhante ao observado para os filmes de gelatina e amido puro reticulados. Portanto, pode-se dizer que filmes de blenda G/A mais transparentes podem ser obtidos por reticulação química com ácido cítrico. Assim como o observado para os filmes controle, as blendas G/A reticuladas apresentaram maior opacidade à medida que aumentou a concentração de amido na blenda. Filmes reticulados menos opacos foram obtidos usando menor concentração de amido (10%) ou maior concentração de gelatina. Resultado diferente foi relatado por Uranga et al. (2016) em filmes de gelatina de peixe plastificados com glicerol e reticuladas com diversas concentrações de ácido cítrico a pH 10. Estes autores observaram que o aumento na concentração de ácido cítrico causou um aumento na opacidade dos filmes, principalmente com a adição de 30% e 40% de ácido cítrico. Como neste trabalho foi utilizado menor concentração de ácido cítrico (10% de ácido cítrico), os filmes G/A reticulados mostraram um comportamento inverso com a adição de ácido cítrico mesmo em alta concentração de gelatina.

Por outro lado, a adição de EC tornou os filmes de blenda G/A mais opacos. Este efeito foi mais drástico em filmes adicionados de 10% de EC. O efeito da concentração dos polímeros nos filmes com adição de EC foi mais evidente quando utilizado 10% de EC, observando-se um aumento na opacidade diretamente proporcional ao aumento da concentração do amido na blenda. As blendas reticuladas e adicionadas de 10% de EC mais opacas foram obtidas quando utilizado 70 e 90% de amido.

**Figura 4.21:** Opacidade das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.



Fonte: Própria autoria.

#### 4.3.2. Propriedades funcionais dos filmes

Na Tabela 4.8 são apresentadas as propriedades funcionais: umidade, solubilidade, PVA e ângulo de contato dos filmes controle, reticulado sem EC, reticulados e adicionados de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).

**Tabela 4.8:** Umidade, solubilidade, PVA (permeabilidade ao vapor d'água) e ângulo de contato dos filmes controle, reticulado (R) e adicionados ou não de 1% e 10% de EC.

Blenda G/A	%EC	Umidade (%)	Solubilidade (%)	PVA (10 <sup>-9</sup> ) g.m/(min.m <sup>2</sup> .Pa)	Ângulo de Contato (°)
100/0	Controle	12,20 ± 0,96 <sup>cB</sup>	96,41 ± 0,79 <sup>aA</sup>	7,61 ± 0,74 <sup>aA</sup>	82,90 ± 0,26 <sup>aA</sup>
	0%R	14,45 ± 0,32 <sup>b,aA</sup>	91,87 ± 0,44 <sup>cA</sup>	7,44 ± 0,79 <sup>aA</sup>	63,75 ± 0,82 <sup>dA</sup>
	1%R	15,33 ± 0,14 <sup>aA</sup>	94,53 ± 0,60 <sup>bA</sup>	5,82 ± 1,79 <sup>aA</sup>	65,48 ± 0,39 <sup>cA</sup>
	10%R	13,72 ± 0,16 <sup>bA</sup>	93,76 ± 0,68 <sup>bA</sup>	5,56 ± 0,44 <sup>aA</sup>	74,62 ± 0,29 <sup>bA</sup>
90/10	Controle	13,31 ± 0,82 <sup>bA</sup>	95,53 ± 0,97 <sup>aA</sup>	7,39 ± 0,70 <sup>aA</sup>	74,44 ± 0,74 <sup>aB</sup>
	0%R	13,99 ± 0,09 <sup>bA</sup>	88,97 ± 1,84 <sup>bA</sup>	6,33 ± 0,42 <sup>a,bA</sup>	58,80 ± 0,74 <sup>dB</sup>
	1%R	15,18 ± 0,20 <sup>aA</sup>	93,22 ± 1,32 <sup>aA</sup>	5,72 ± 0,97 <sup>a,bA</sup>	62,70 ± 0,74 <sup>cB</sup>
	10%R	13,74 ± 0,20 <sup>bA</sup>	78,50 ± 0,76 <sup>cB</sup>	5,50 ± 0,27 <sup>bA</sup>	65,47 ± 0,23 <sup>bB</sup>
70/30	Controle	13,49 ± 0,46 <sup>aA</sup>	88,56 ± 0,86 <sup>aB</sup>	8,01 ± 0,60 <sup>aA</sup>	70,60 ± 0,89 <sup>aC</sup>
	0%R	14,04 ± 0,84 <sup>aA</sup>	83,36 ± 1,80 <sup>bB</sup>	5,23 ± 0,54 <sup>bB</sup>	57,51 ± 0,39 <sup>cB</sup>
	1%R	14,98 ± 0,03 <sup>aB</sup>	85,35 ± 1,47 <sup>aB</sup>	4,98 ± 0,45 <sup>bA</sup>	60,98 ± 0,59 <sup>bC</sup>
	10%R	13,64 ± 1,07 <sup>aA</sup>	73,34 ± 0,61 <sup>cC</sup>	4,66 ± 0,46 <sup>bB</sup>	59,13 ± 0,42 <sup>bD</sup>
50/50	Controle	13,15 ± 0,22 <sup>bA</sup>	82,45 ± 1,86 <sup>aC</sup>	7,86 ± 0,56 <sup>aA</sup>	65,42 ± 0,43 <sup>aD</sup>
	0%R	13,68 ± 0,22 <sup>bA</sup>	84,40 ± 1,63 <sup>aB</sup>	5,94 ± 0,67 <sup>bB</sup>	49,04 ± 0,22 <sup>cC</sup>
	1%R	14,23 ± 0,18 <sup>aB</sup>	81,91 ± 1,59 <sup>aB,C</sup>	5,27 ± 0,15 <sup>b,cA</sup>	59,21 ± 0,11 <sup>bC</sup>
	10%R	13,34 ± 0,30 <sup>bA</sup>	68,15 ± 2,55 <sup>bD</sup>	3,91 ± 0,67 <sup>cC</sup>	58,15 ± 0,66 <sup>bD</sup>
30/70	Controle	13,94 ± 0,04 <sup>aA</sup>	72,32 ± 0,04 <sup>bD</sup>	6,39 ± 0,35 <sup>aA,B</sup>	57,22 ± 0,82 <sup>bE</sup>
	0%R	13,35 ± 0,38 <sup>aA</sup>	79,17 ± 0,92 <sup>aC</sup>	5,93 ± 0,56 <sup>aA</sup>	44,68 ± 0,20 <sup>cD</sup>
	1%R	14,01 ± 0,44 <sup>aB</sup>	79,13 ± 0,87 <sup>aC</sup>	5,79 ± 0,53 <sup>aA</sup>	55,87 ± 0,68 <sup>bD</sup>
	10%R	13,30 ± 0,34 <sup>aA</sup>	72,28 ± 2,21 <sup>bC,D</sup>	2,63 ± 0,20 <sup>bD</sup>	61,29 ± 0,30 <sup>aC</sup>
10/90	Controle	13,49 ± 0,41 <sup>aA</sup>	69,58 ± 1,24 <sup>aE</sup>	5,21 ± 0,35 <sup>aB</sup>	44,77 ± 0,18 <sup>cF</sup>
	0%R	13,64 ± 0,49 <sup>aA</sup>	65,58 ± 0,92 <sup>bD</sup>	6,08 ± 0,44 <sup>aB</sup>	42,99 ± 0,65 <sup>cE</sup>
	1%R	13,86 ± 0,07 <sup>aC</sup>	68,61 ± 1,17 <sup>aD</sup>	5,50 ± 0,50 <sup>aA</sup>	52,27 ± 0,37 <sup>bE</sup>
	10%R	12,98 ± 0,51 <sup>aA</sup>	47,97 ± 1,41 <sup>cE</sup>	2,61 ± 0,31 <sup>bD</sup>	61,18 ± 0,84 <sup>aC</sup>
0/100	Controle	13,98 ± 0,28 <sup>aA</sup>	31,06 ± 0,74 <sup>cF</sup>	5,86 ± 0,15 <sup>aB</sup>	33,80 ± 0,22 <sup>cG</sup>
	0%R	13,39 ± 0,21 <sup>bA</sup>	60,02 ± 1,24 <sup>aE</sup>	5,20 ± 0,79 <sup>aA</sup>	45,64 ± 0,72 <sup>bE</sup>
	1%R	12,43 ± 0,20 <sup>cC</sup>	49,91 ± 1,32 <sup>bE</sup>	3,16 ± 0,75 <sup>bB</sup>	59,40 ± 0,26 <sup>aC</sup>
	10%R	ND	ND	ND	ND

ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

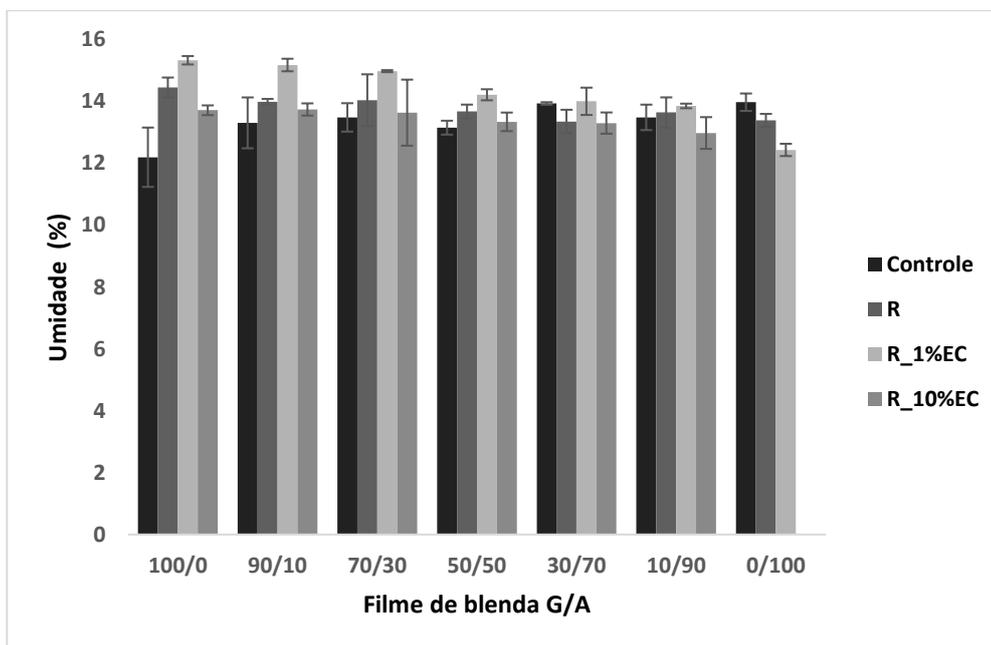
Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.22 são mostrados os teores de umidade dos filmes de blendas G/A controle, reticuladas com ácido cítrico e adicionadas ou não de 1 e 10% de EC. Observa-se que a reticulação com ácido cítrico causou um aumento na umidade dos filmes de gelatina, mas uma diminuição na umidade dos filmes de amido puro. Da mesma forma como observado com os filmes com 100% dos polímeros gelatina ou amido, também foi observado que filmes com maior concentração de gelatina foram mais úmidas após a reticulação com 10% de ácido cítrico e filmes com 70% de amido foram menos úmidos quando reticulados, segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). O ácido cítrico é um ácido tricarbóxico, altamente polar, portanto uma maior quantidade de ácido cítrico nos filmes pode provocar aumento no teor de umidade (caso grande parte do ácido cítrico não tenha sofrido *cross-linking*). Para os filmes com uma maior porcentagem de amido, pode ter ocorrido uma maior interação entre os componentes através de ligações de hidrogênio, diminuindo os grupos disponíveis para interagir com a água. Uranga et al. (2016) também observaram um aumento no teor de umidade de filmes de gelatina de peixe reticulados com 10 e 20% de ácido cítrico, mas filmes menos úmidos foram obtidos quando utilizados 30 e 40% de ácido cítrico.

Analisando o efeito da adição de EC em filmes de blenda G/A reticulados com ácido cítrico podemos observar na Figura 4.22 que a adição de 1% de EC teve um efeito mais significativo sobre a umidade dos filmes reticulados, aumentando esta propriedade principalmente em filmes com maior concentração de gelatina. Por outro lado, a adição de 10% de EC afetou pouco a umidade do filme quando comparado aos filmes reticulados e sem adição de EC independente da concentração de amido e gelatina no filme de blenda G/A. Portanto, pode-se dizer que em baixas concentrações de EC (1%), a curcumina interage com outros grupos da gelatina tornando os grupos hidrofílicos mais disponíveis para interagir com as moléculas de água e aumentando a umidade do filme. Enquanto que um aumento na concentração de curcumina proporciona uma relação muito maior de quantidade de moléculas de curcumina, portanto a hidrofobicidade da curcumina é evidenciada, resultando em uma menor umidade do filme.

Filmes de blendas G/A reticuladas com 10% de ácido cítrico com menor teor de umidade foram obtidas quando utilizada alta concentração de amido (70 e 90%) e/ou adicionadas de 10% EC. Filmes de blenda G/A mais úmidas podem ser obtidas utilizando 90% de gelatina e adicionando 1% de EC.

**Figura 4.22:** Teor de umidade dos filmes das blendas gelatina/amido controle, reticuladas e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de EC.



Fonte: Própria autoria.

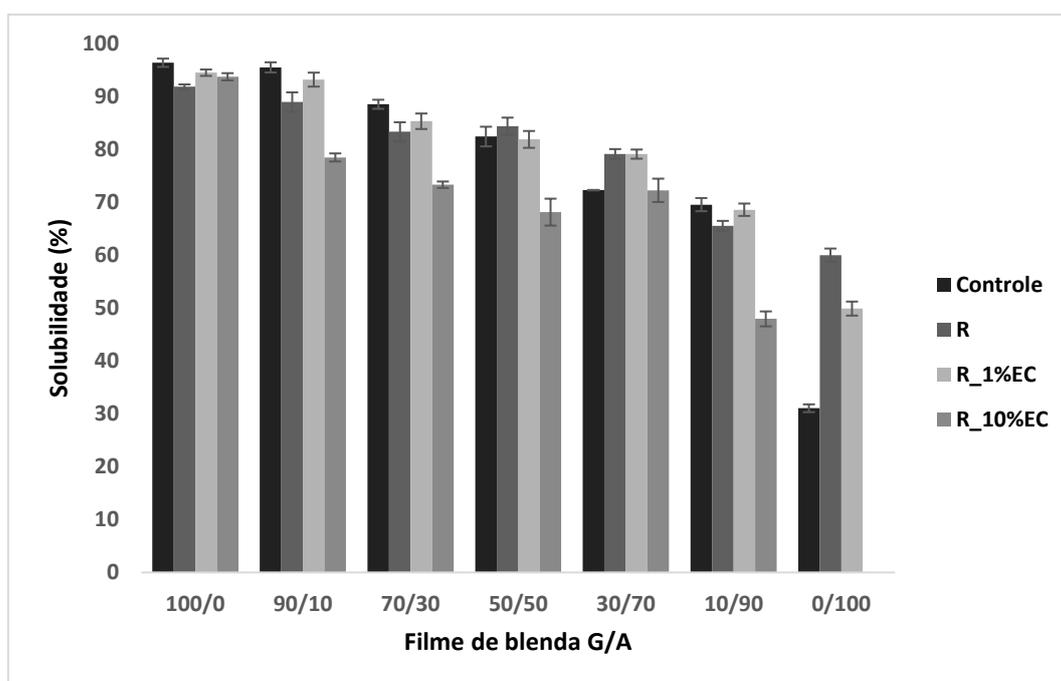
Na Figura 4.23 pode ser verificada que a reticulação com ácido cítrico afetou em forma diferente a solubilidade dos filmes de gelatina e amido puros. Isto é, filmes de gelatina pura reticuladas com ácido cítrico foram menos solúveis do que os filmes não reticulados. A adição de ácido cítrico pode ter provocado a reação de esterificação diminuindo os grupos hidroxilas presentes, o que causou uma diminuição da solubilidade destes filmes. Um comportamento inverso foi observado em filmes de amido puro, pois a solubilidade dos filmes de amido aumentou em forma significativa com o processo de reticulação. Por outro lado, os filmes com maior teor de gelatina foram menos solúveis quando reticulados enquanto que os filmes de blenda G/A com concentrações de 50 e 70% de amido foram mais solúveis após reticulados seguindo a mesma tendência que os filmes puros. Em forma geral, também é observado que filmes menos solúveis podem ser obtido utilizando maior concentração de amido na blenda, pois à medida que aumenta a concentração de amido na blenda, os filmes tornaram-se menos solúveis, mesmo após a reticulação.

Azeredo et al. (2015) elaboraram filmes de hemicelulose a partir de palhada de trigo com diferentes concentrações de ácido cítrico, sem e com cura (150°C por 10

minutos) e hipofosfito de sódio (como catalisador) observando que filmes com maior concentração de ácido cítrico foram mais insolúveis, atribuídos ao fato de que o ácido cítrico contribui para diminuir a disponibilidade de grupos hidroxílicos devido a substituição por grupos éster no processo de reticulação. Em filmes de gelatina de peixe adicionadas de ácido cítrico e ajustados em pH 10 foi observado que um aumento da concentração de ácido cítrico para 40% provocou um aumento da solubilidade dos filmes devido a maior quantidade de ácido não reagido, que pode ser facilmente solubilizado em água (URANGA et al., 2016) .

Analisando o efeito da adição de EC na solubilidade dos filmes de blendas G/A observa-se que contrário ao observado com a umidade do filme, a adição de 1% afetou pouco a solubilidade dos filmes, apresentando valores quase semelhantes dos filmes reticulados sem adição de EC. Entretanto, um efeito mais notório e significativo foi obtido quando adicionado 10% de EC tornando os filmes menos solúveis independente da concentração de gelatina e amido na blenda.

**Figura 4.23:** Solubilidade das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) e 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma (EC).



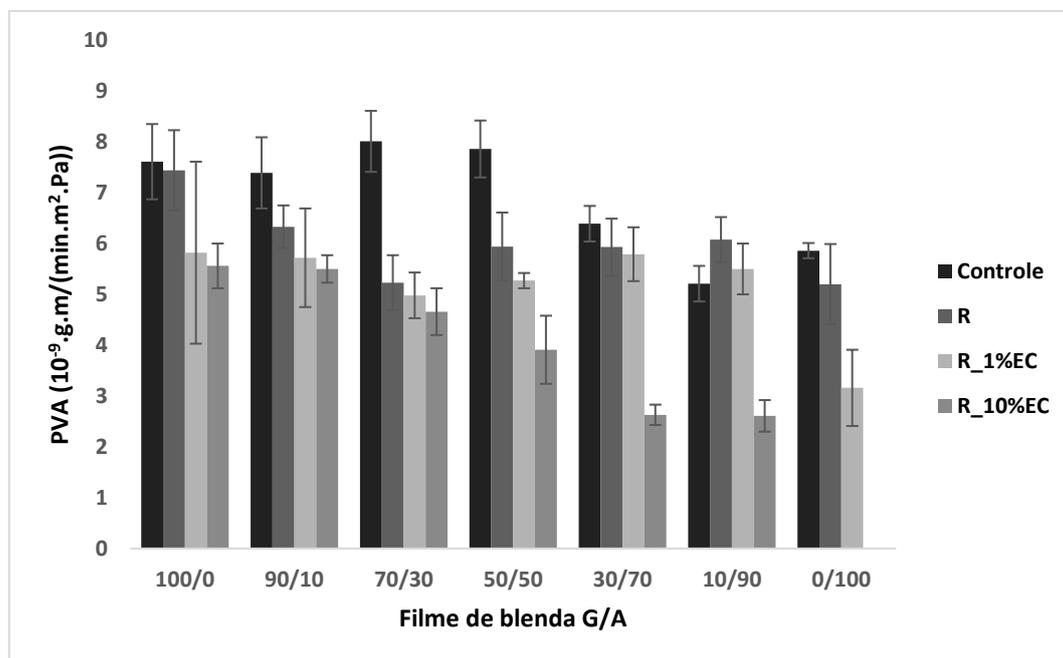
Fonte: Própria autoria.

A Figura 4.24 mostra que a reticulação com ácido cítrico permitiu obter filmes de blenda G/A com menor permeabilidade ao vapor de água (PVA) quando comparado com os filmes de blenda controle. Este comportamento também foi observado em filmes de amido e gelatina puros em menor proporção do que nas blendas, portanto esta tendência se manteve nas misturas de ambos polímeros.

Isto pode indicar que a adição de ácido cítrico aumentou a compatibilidade dos polímeros presentes formando uma matriz mais homogênea e com menos grupos hidrofílicos devido à reação de esterificação provocada por este ácido. Em filmes de blendas com maior conteúdo de gelatina (>50%) foi observado uma diminuição mais significativa da permeabilidade ao vapor de água devido ao processo de reticulação. Outros autores observaram que a adição de 10% de ácido cítrico também diminuiu a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de amido de mandioca (SELIGRA et al., 2016), mas concentrações maiores de 10% renderam filmes mais permeáveis ao vapor de água (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011). Em altas concentrações de ácido cítrico pode ser observado um efeito plastificante do ácido cítrico, aumentando a mobilidade e o espaço intercadeias através da inserção de moléculas livres de ácido cítrico na matriz polimérica, acelerando a transmissão do vapor de água. Seligra et al. (2016) prepararam filmes de amido de mandioca (18% de amilose) com 30% de glicerol e 10% de ácido cítrico e concluíram que a adição de ácido cítrico provocou uma diminuição da PVA de 36%.

Por outro lado, a adição de EC também permitiu obter filmes de blenda G/A reticulados menos permeáveis ao vapor de água, sendo este efeito mais relevante quando adicionado 10% de EC.. Este efeito foi diferente ao observado em filmes de blenda não reticulados e adicionados de EC apresentado na Figura 4.10. Pode se dizer que o ácido cítrico (pH ácido) permitiu dispersar melhor os curcuminóides presentes no EC aumentando a compatibilidade com os polímeros (amido e gelatina). Também foi observado que um aumento na concentração de amido nas blendas G/A reticuladas e adicionadas de EC permite obter filmes menos permeáveis ao vapor de água. Portanto, filmes de blendas G/A menos permeáveis ao vapor de água podem ser obtidas quando reticuladas com 10% de ácido cítrico e adicionadas de 10% de EC, utilizando maior concentração de amido (70 e 90%) na blenda. A produção de blendas G/A reticuladas com ácido cítrico e adicionadas de 10% EC pode ser uma alternativa para melhorar a permeabilidade ao vapor de água dos filmes de gelatina e de amido de mandioca.

**Figura 4.24:** Permeabilidade ao vapor de água das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.



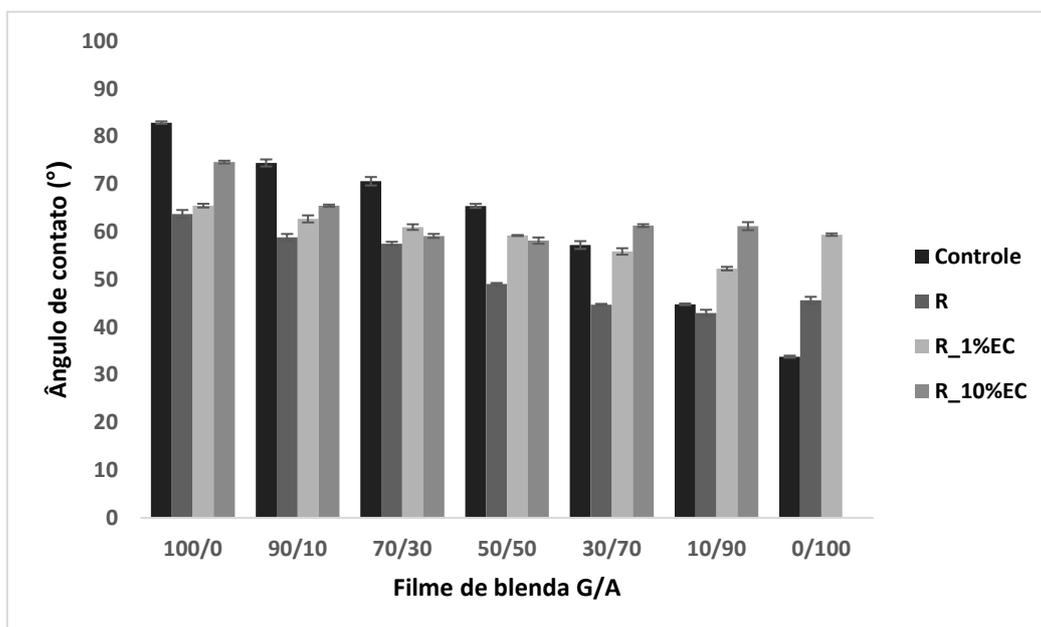
Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.25 observa-se que tanto as blendas reticuladas como as controle apresentaram superfície mais hidrofílica e molhável à medida que foi aumentada a concentração de amido na blenda. Os filmes de amido puro foram mais molháveis do que os filmes de gelatina pura, esta tendência também foi mantida nas blendas G/A em função à concentração destes polímeros. Por outro lado, a reticulação com 10% de ácido cítrico aumentou a molhabilidade dos filmes de blenda G/A, tornando a superfície dos filmes mais hidrofílicas do que os filmes controle. Uranga et al (2016) também observaram que a reticulação com 30% de ácido cítrico aumentou a molhabilidade dos filmes de gelatina de peixe. Em filmes de amido puro foi observado um efeito contrário, pois a reticulação aumentou o valor de ângulo de contato diminuindo a molhabilidade do filme. Isto pode justificar que filmes de blenda G/A com 90% de amido e reticulados com ácido cítrico não apresentaram diferença significativa na molhabilidade dos filmes quando comparado com o filme controle.

Por outro lado, a adição de EC nas blendas reticuladas tornou os filmes menos molháveis ou com uma superfície menos hidrofílica, pois aumentou o valor do ângulo de contato em forma significativa ( $p < 0,05$ ). Este efeito foi mais drástico em filmes de

blendas G/A com maior conteúdo de amido (70 e 90%) semelhante ao observado nos filmes de amido puro. Segundo isto pode-se dizer que a curcumina contribui com um aumento da hidrofobicidade da superfície destes filmes devido a sua contribuição com mais grupos apolares na matriz concordante com o observado na permeabilidade ao vapor de água, pois estes filmes foram os menos permeáveis.

**Figura 4.25:** Ângulo de contato das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e reticuladas adicionadas de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.



Fonte: Própria autoria.

#### 4.3.3. Propriedades mecânicas

Na Tabela 4.9 e Figura 4.26 são apresentadas as propriedades mecânicas: espessura, tensão de ruptura e módulo de Young dos filmes de blenda G/A controle, reticulado sem extrato de cúrcuma, reticulado com 1% EC e reticulado com 10% de EC. A espessura dos filmes variou de 0,061 a 0,088 mm.

**Tabela 4.9:** Propriedades mecânicas (tensão de ruptura (TR), alongação e módulo de Young (MY)) das blendas G/A controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% e 10% de extrato de cúrcuma (EC).

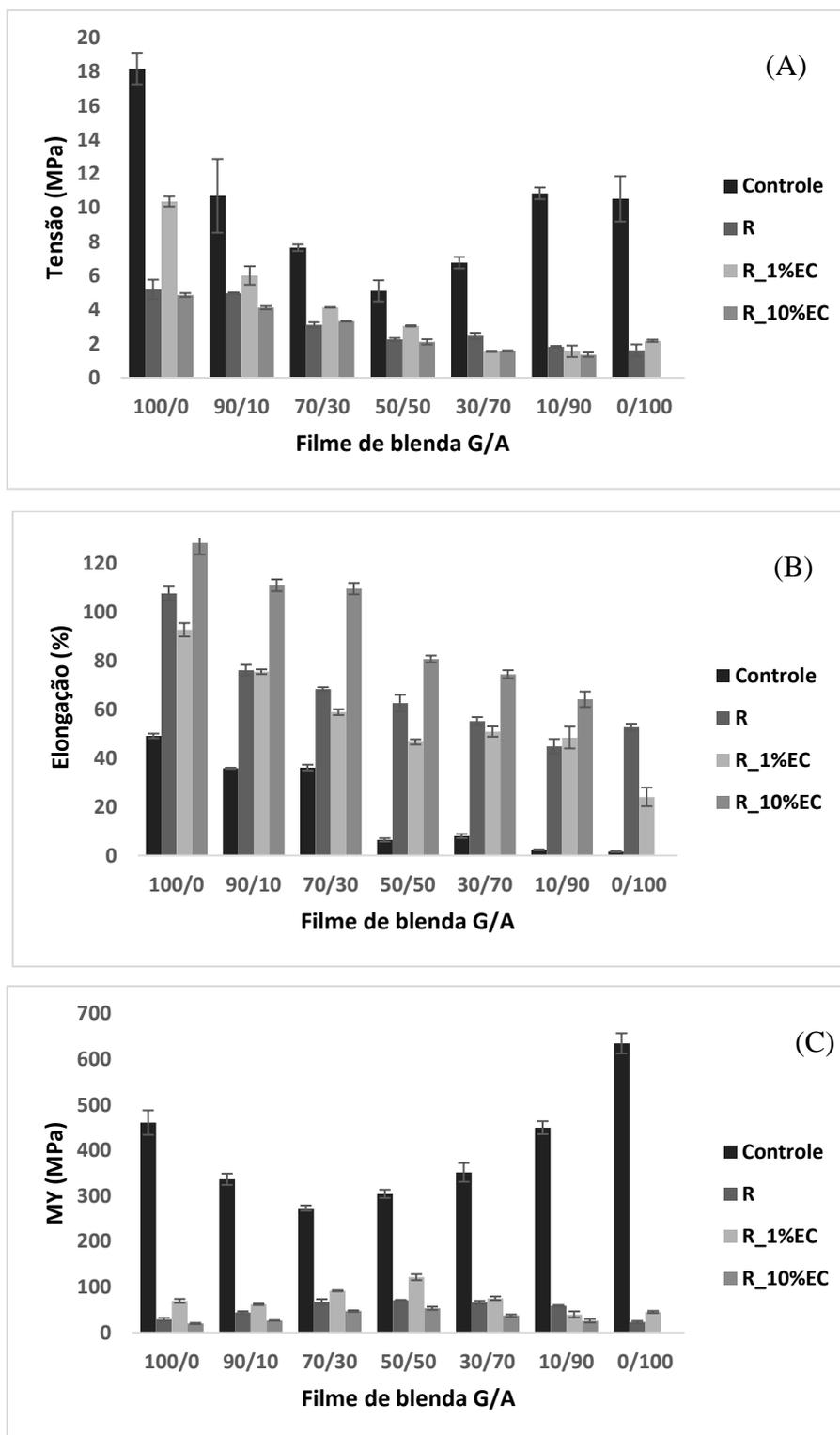
Blenda G/A	%EC	Espessura (mm)	TR (MPa)	Elongação (%)	MY (MPa)
100/0	Controle	0,086 ± 0,005 <sup>aA</sup>	18,19 ± 0,92 <sup>aA</sup>	49,12 ± 0,95 <sup>dA</sup>	460,9 ± 26,9 <sup>aB</sup>
	0%R	0,088 ± 0,003 <sup>aA</sup>	5,20 ± 0,57 <sup>cA</sup>	107,65 ± 2,80 <sup>bA</sup>	28,9 ± 3,2 <sup>cD</sup>
	1%R	0,063 ± 0,003 <sup>bB</sup>	10,37 ± 0,30 <sup>bA</sup>	92,68 ± 2,77 <sup>cA</sup>	69,5 ± 4,5 <sup>bC</sup>
	10%R	0,082 ± 0,002 <sup>aA</sup>	4,87 ± 0,12 <sup>cA</sup>	128,36 ± 4,74 <sup>aA</sup>	19,8 ± 1,3 <sup>cD</sup>
90/10	Controle	0,065 ± 0,001 <sup>aC</sup>	10,70 ± 2,17 <sup>aB</sup>	35,81 ± 0,24 <sup>cB</sup>	336,4 ± 12,4 <sup>aC</sup>
	0%R	0,080 ± 0,017 <sup>aA,B</sup>	4,97 ± 0,05 <sup>bA</sup>	76,11 ± 2,16 <sup>bB</sup>	44,2 ± 2,4 <sup>cC</sup>
	1%R	0,078 ± 0,007 <sup>aA</sup>	6,02 ± 0,54 <sup>bB</sup>	75,43 ± 0,98 <sup>bB</sup>	61,8 ± 1,6 <sup>bC</sup>
	10%R	0,079 ± 0,007 <sup>aA</sup>	4,12 ± 0,09 <sup>bB</sup>	110,96 ± 2,42 <sup>aB</sup>	26,4 ± 0,7 <sup>dC</sup>
70/30	Controle	0,067 ± 0,004 <sup>bC</sup>	7,65 ± 0,19 <sup>aC</sup>	36,11 ± 1,19 <sup>dB</sup>	273,1 ± 5,9 <sup>aD</sup>
	0%R	0,084 ± 0,008 <sup>bA,B</sup>	3,12 ± 0,15 <sup>cB</sup>	68,30 ± 0,80 <sup>bC</sup>	67,4 ± 6,0 <sup>cA</sup>
	1%R	0,078 ± 0,003 <sup>bA</sup>	4,14 ± 0,02 <sup>bC</sup>	58,83 ± 1,21 <sup>cC</sup>	91,7 ± 1,2 <sup>bB</sup>
	10%R	0,085 ± 0,004 <sup>aA</sup>	3,33 ± 0,03 <sup>cC</sup>	109,60 ± 2,33 <sup>aB</sup>	47,0 ± 1,7 <sup>dA</sup>
50/50	Controle	0,066 ± 0,002 <sup>bC</sup>	5,11 ± 0,62 <sup>aD</sup>	6,38 ± 0,67 <sup>dC</sup>	304,3 ± 9,1 <sup>aE</sup>
	0%R	0,078 ± 0,002 <sup>aB</sup>	2,25 ± 0,08 <sup>cC</sup>	62,53 ± 3,43 <sup>bD</sup>	70,9 ± 1,0 <sup>cA</sup>
	1%R	0,080 ± 0,004 <sup>aA</sup>	3,05 ± 0,03 <sup>bD</sup>	46,63 ± 1,10 <sup>cD</sup>	121,5 ± 6,5 <sup>bA</sup>
	10%R	0,079 ± 0,006 <sup>aA</sup>	2,11 ± 0,15 <sup>cD</sup>	80,68 ± 1,39 <sup>aC</sup>	53,1 ± 3,5 <sup>dA</sup>
30/70	Controle	0,069 ± 0,001 <sup>aC</sup>	6,77 ± 0,33 <sup>aC</sup>	7,97 ± 0,87 <sup>dC</sup>	351,6 ± 20,7 <sup>aC</sup>
	0%R	0,061 ± 0,006 <sup>aC</sup>	2,46 ± 0,19 <sup>bC</sup>	55,21 ± 1,60 <sup>bE</sup>	66,4 ± 3,4 <sup>cA</sup>
	1%R	0,067 ± 0,005 <sup>aB</sup>	1,55 ± 0,03 <sup>cE</sup>	50,87 ± 2,10 <sup>cD</sup>	75,2 ± 4,0 <sup>bC</sup>
	10%R	0,072 ± 0,006 <sup>aA,B</sup>	1,58 ± 0,04 <sup>cE</sup>	74,40 ± 1,67 <sup>aD</sup>	37,1 ± 2,6 <sup>dB</sup>
10/90	Controle	0,077 ± 0,001 <sup>aB</sup>	10,85 ± 0,35 <sup>aB</sup>	2,319 ± 0,20 <sup>cD</sup>	449,6 ± 14,2 <sup>aB</sup>
	0%R	0,079 ± 0,003 <sup>aB</sup>	1,83 ± 0,04 <sup>bD</sup>	44,87 ± 2,97 <sup>bF</sup>	58,7 ± 1,5 <sup>bB</sup>
	1%R	0,071 ± 0,006 <sup>bB</sup>	1,56 ± 0,33 <sup>bE</sup>	48,42 ± 4,47 <sup>bD</sup>	39,7 ± 6,7 <sup>b,cE</sup>
	10%R	0,064 ± 0,003 <sup>cB</sup>	1,36 ± 0,13 <sup>bE</sup>	64,139 ± 3,198 <sup>aE</sup>	25,6 ± 3,8 <sup>cC</sup>
0/100	Controle	0,067 ± 0,002 <sup>aB</sup>	10,53 ± 1,34 <sup>aB</sup>	1,57 ± 0,11 <sup>cD</sup>	634,8 ± 22,2 <sup>aA</sup>
	0%R	0,073 ± 0,007 <sup>aB</sup>	1,61 ± 0,35 <sup>bD</sup>	52,72 ± 1,38 <sup>aE</sup>	23,0 ± 2,3 <sup>cD</sup>
	1%R	0,071 ± 0,001 <sup>aB</sup>	2,17 ± 0,06 <sup>bE</sup>	24,03 ± 3,84 <sup>bE</sup>	45,2 ± 2,3 <sup>bD</sup>
	10%R	ND	ND	ND	ND

ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes para uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as blendas com diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de um mesmo tipo de blenda (controle, com 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

Fonte: Própria autoria.

**Figura 4.26:** Tensão de ruptura (A), alongação (B) e módulo de Young das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.



Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.26 (A e C) pode ser observado que a reticulação com ácido cítrico provocou uma perda muito drástica da resistência mecânica e da rigidez dos filmes de blenda G/A quando comparado com os filmes não reticulados. Assim a tensão da ruptura (A) dos filmes diminuiu em ~ 71% e o módulo de Young em ~94% com a reticulação quando comparado com o não reticulado. Além disso, filmes de blenda G/A reticulados diferente dos filmes controle apresentaram uma diminuição da tensão de ruptura diretamente proporcional ao aumento da concentração de amido na blenda. O ácido cítrico interage com as cadeias poliméricas do amido e gelatina, aumentando o espaçamento entre estas cadeias tornando os filmes mais alongáveis e menos rígidos (menores valores de MY). Ghanbarzadeh, Almasi e Entezami (2011) produziram filmes de amido de milho, adicionados de 40% de glicerol e reticulados com diversas concentrações de ácido cítrico. Em baixas concentrações de ácido cítrico, o filme apresentou maior alongação e tensão à ruptura, porém em concentrações mais altas houve o efeito contrário, onde a adição de 20% do reticulante provocou uma tensão de ruptura de 1,80 MPa e uma alongação de ruptura de 80,67%. Assim, baixas concentrações de ácido cítrico podem induzir a formação de uma estrutura linear, a partir da hidrólise de cadeias altamente ramificadas das cadeias de amido, aumentando as ligações de hidrogênio e promovendo uma maior tensão de ruptura. Entretanto, altas concentrações de ácido cítrico podem conduzir a um efeito plastificante através da diminuição da interação entre as macromoléculas e favorecendo a interação com o ácido que não reagiu, diminuindo a tensão de ruptura e aumentando a alongação (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; GARAVAND et al., 2017). Isto indicaria que na matriz da blenda G/A, o ácido cítrico adicionado não reagiu complementamente com as cadeias poliméricas, portanto a presença de ácido cítrico livre evitou a formação das interações amido-amido ou amido-proteína produzindo filmes com menor tensão de ruptura, menos rígidos (menores valores de MY) e maior valores de alongação, pois atuou como um plastificante (Figura 4.26B).

Portanto, houve um ganho muito significativo na alongação dos filmes de blenda G/A com o processo de reticulação com ácido cítrico, o que diminuiu em forma proporcional os valores de tensão e módulo de Young destes filmes de blenda G/A. A presença de ácido cítrico provocou um maior espaçamento entre as cadeias poliméricas, resultando na diminuição da tensão de ruptura e no aumento da alongação dos filmes. Shi et al., (2008) preparam blendas a partir de álcool polivinílico, amido de milho (25% de amilose) adicionadas de glicerol (20%) e reticuladas com ácido cítrico. Estes autores

observaram que um aumento na concentração do ácido cítrico nas blendas provocou um aumento na elongação de 81,2% sem ácido cítrico para 207,8% (30% de ácido cítrico).

Analisando o efeito da adição de EC nas blendas reticuladas, na Figura 4.26 observa-se que a adição de 1% de EC nas blendas G/A reticuladas causou um aumento na tensão de ruptura, esse efeito foi mais evidente nas blendas com uma maior proporção de gelatina (>50%). Isto indica que a adição do ácido cítrico nos filmes melhorou a dispersão do EC na matriz polimérica com maior teor de gelatina, a qual também permite a melhor dispersão do EC devido a ter maior conteúdo de grupos hidrofóbicos do que o amido. Por outro lado, a adição de 10% de EC não favoreceu a melhorar a resistência mecânica dos filmes de blenda G/A reticuladas com ácido cítrico quando comparado com 1% de EC, obtendo-se valores semelhantes aos filmes reticulados sem adição de EC. As blendas G/A reticuladas que renderam filmes com maior tensão de ruptura foram as blendas com adição de 1% de EC 90/10 (6,02 MPa) e 70/30 (4,14 MPa).

Os filmes de blenda G/A reticulados e adicionados de 1% EC foram menos elongáveis do que os filmes sem EC (Figura 4.26 B). Entretanto, a adição de 10% de EC teve um efeito plastificante nos filmes de blenda G/A reticuladas, aumentando em forma mais significativa a elongação dos filmes do que a adição de 1% de EC. Também foi observado que os filmes de blenda G/A com maior concentração de gelatina (>50%) foram mais elongáveis do que os filmes com maior conteúdo de amido.

As blendas mais elongáveis foram as blendas com maior conteúdo de gelatina, reticuladas com ácido cítrico e adicionadas de 10% de EC: filmes 90/10 (110,96%) e 70/30 (109,60%).

#### **4.3.4. Atividade antioxidante**

Na Tabela 4.10 é apresentada a atividade antioxidante dos filmes de blenda G/A controle, blendas reticuladas, blendas reticuladas e adicionadas de 1% e 10% de extrato de cúrcuma.

**Tabela 4.10:** Atividade antioxidante das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (0%R), reticuladas adicionadas de 1% de EC (1%R) ou reticuladas com 10% (10%R) de EC.

<b>Blenda G/A</b>	<b>%EC</b>	<b>Atividade Antioxidante (%)</b>
<b>100/0</b>	Controle	2,08±0,72 <sup>dA</sup>
	0%R	3,97±0,46 <sup>cA</sup>
	1%R	30,99±0,82 <sup>bB</sup>
	10%R	83,71±0,57 <sup>aA</sup>
<b>90/10</b>	Controle	1,69±0,85 <sup>cA</sup>
	0%R	3,05±0,81 <sup>cA</sup>
	1%R	33,76±1,07 <sup>bB</sup>
	10%R	86,05±0,51 <sup>aA</sup>
<b>70/30</b>	Controle	1,08±2,0 <sup>cA</sup>
	0%R	3,10±0,34 <sup>cA</sup>
	1%R	39,97±0,26 <sup>A</sup>
	10%R	85,82±1,34 <sup>aA</sup>
<b>50/50</b>	Controle	2,47±0,81 <sup>cA</sup>
	0%R	3,43±0,70 <sup>cA</sup>
	1%R	38,71±1,46 <sup>bA</sup>
	10%R	84,65±0,86 <sup>aA</sup>
<b>30/70</b>	Controle	1,13±3,25 <sup>cA</sup>
	0%R	2,77±3,08 <sup>cA</sup>
	1%R	38,80±1,98 <sup>bA</sup>
	10%R	88,08±0,43 <sup>aA</sup>
<b>10/90</b>	Controle	1,43±1,72 <sup>cA</sup>
	0%R	2,37±1,34 <sup>cA</sup>
	1%R	37,78±0,83 <sup>bA</sup>
	10%R	84,98±0,78 <sup>aA</sup>
<b>0/100</b>	Controle	2,38±1,70 <sup>bA</sup>
	0%R	1,47±0,26 <sup>bA</sup>
	1%R	40,68±0,73 <sup>aA</sup>
	10%R	ND

ND: Não determinado.

Letras minúsculas diferentes em uma mesma coluna representam uma diferença significativa entre os filmes controle, com 1%EC e 10%EC de uma mesma proporção polimérica, segundo teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Letras maiúsculas diferentes representam uma diferença significativa entre as diferentes proporções poliméricas (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 e 10/90) de uma mesma espécie de blenda (controle, 1%EC e 10%EC), segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ).

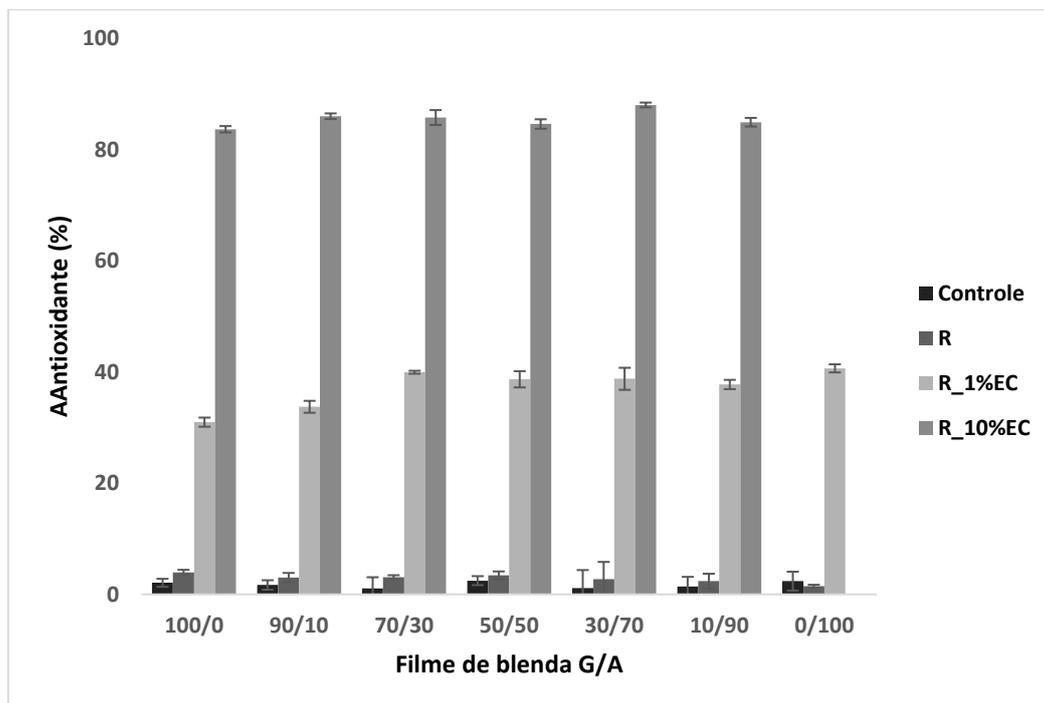
Fonte: Própria autoria.

Na Figura 4.27 pode ser observado que houve diferença significativa na atividade antioxidante entre os filmes de blenda G/A controle e os filmes reticulados com ácido cítrico, principalmente quando foi utilizado maior concentração de gelatina na blenda. Assim, a reticulação com ácido cítrico aumentou a atividade antioxidante dos filmes de blenda G/A com concentrações de gelatina > 70%.

Por outro lado, a adição de EC em filmes de blenda G/A reticulados permitiu obter filmes com maior atividade antioxidante devido ao conteúdo de curcuminóides e principalmente da curcumina no EC. Também pode ser observado que há um aumento expressivo da atividade antioxidante com o aumento da concentração de EC segundo o teste de Tukey ( $p < 0,05$ ). Filmes de blenda G/A com conteúdo de amido >30%, reticulados com ácido cítrico e adicionados de 1% de EC permitiram obter filmes com maior atividade antioxidante. Quando utilizado 10% de EC não foi observada diferença significativa entre as proporções de blenda utilizadas. A partir do alecrim é extraído um extrato, rico em ácido rosmarínico e ácido carnósico que também são polifenóis, assim como os curcuminóides (LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017). HRAŠ, et al. (2000) obteve o extrato de alecrim, o qual é rico em ácido rosmarínico e ácido carnósico, ambos polifenóis como os curcuminóides presentes no EC. Estes autores compararam a atividade antioxidante e o sinergismo de extrato de alecrim com o ácido cítrico, observando-se um efeito positivo na propriedade antioxidante (2,61% de sinergismo) dos filmes. Além disso, também conhece-se que o ácido cítrico é geralmente adicionado em óleos vegetais depois da deodorização para diminuir a deterioração oxidativa de lipídeos. Enquanto que os curcuminóides e outros polifenóis atuam como sequestradores de radicais, o ácido cítrico atua como um quelante de íons metálicos, formando ligações entre o metal e os grupos hidroxila ou carboxila da molécula de ácido cítrico (HRAŠ, et al., 2000; LÓPEZ-CÓRDOBA et al., 2017).

Ma, Ren e Wang (2017) produziram filmes biodegradáveis a partir de *tara gum* e álcool polivinílico adicionados de diferentes concentrações de curcumina, onde foi constatado também (através do teste de DPPH radicalar) que a curcumina agregava propriedades antioxidantes ao filme e uma maior quantidade de curcumina intensificava esta propriedade. A adição de 5% de curcumina permitiu obter filmes com 35,16% de atividade antioxidante.

**Figura 4.27:** Atividade Antioxidante das blendas gelatina/amido controle, reticuladas (R) e adicionadas ou não de 1% (R\_1%EC) ou 10% (R\_10%EC) de extrato de cúrcuma.

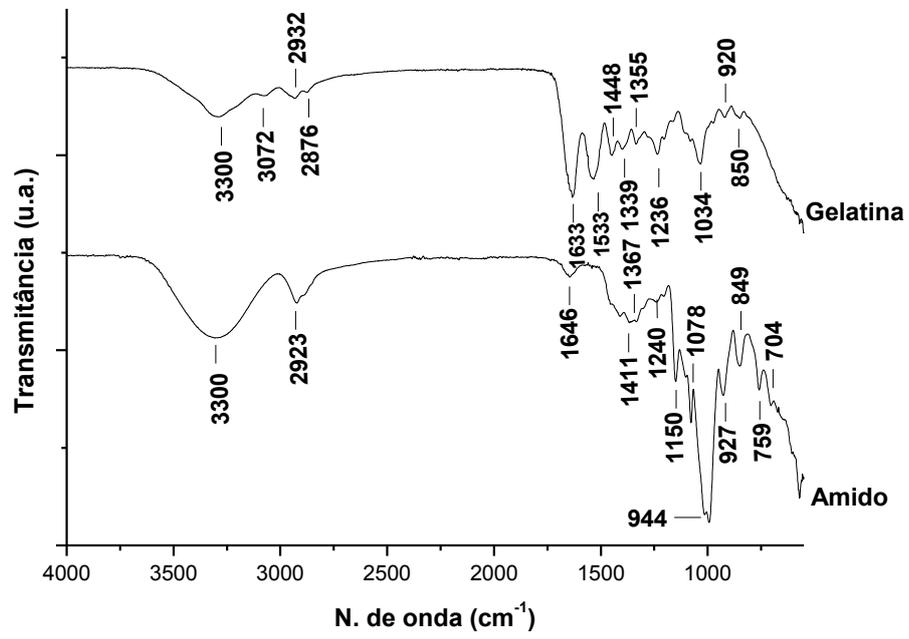


Fonte: Própria autoria.

#### 4.4 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

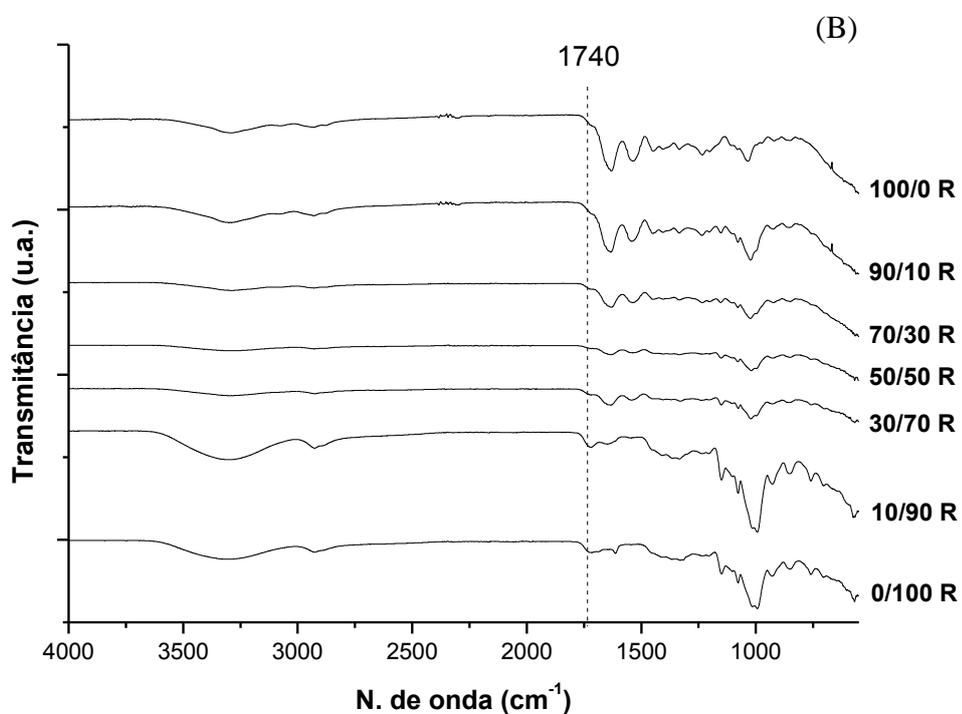
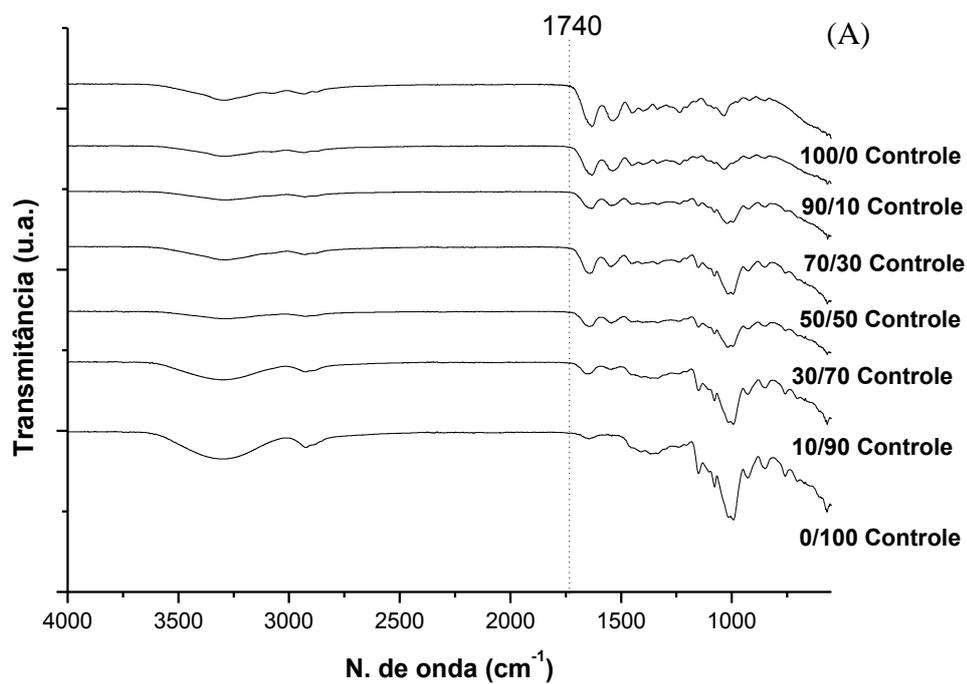
Nas Figuras 4.28 são apresentados os espectros de FTIR dos filmes de gelatina e amido puros, e nas Figuras 4.29, 4.30 e 4.31 estão sendo apresentados os espectros de FTIR dos filmes de blendas G/A controle, blendas reticuladas e blendas adicionadas de 1 e 10% de extrato de cúrcuma para critério de comparação entre as blendas poliméricas e determinar o efeito da concentração de amido ou gelatina, da reticulação com ácido cítrico e da adição de extrato de cúrcuma nas interações intermoleculares da matriz das blendas G/A.

**Figura 4.28:** FTIR dos filmes de gelatina e amido controle (100/0 e 0/100 G/A).



Fonte: Própria autoria.

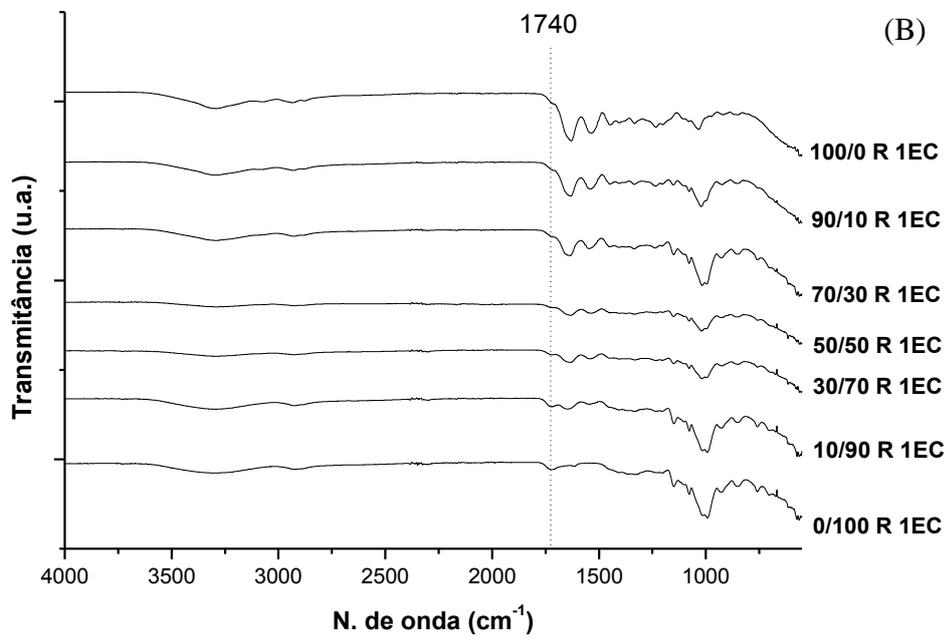
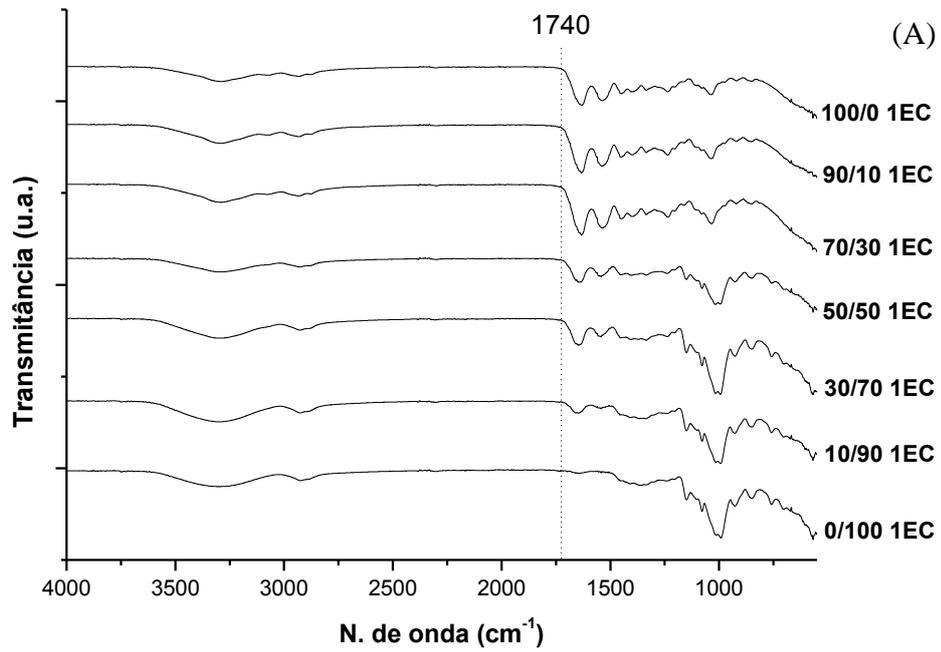
**Figura 4.29:** FTIR dos filmes de blendas gelatina/amido (G/A) controle (A) e filmes reticulados (B).



Sendo: R, reticulado.

Fonte: Própria autoria.

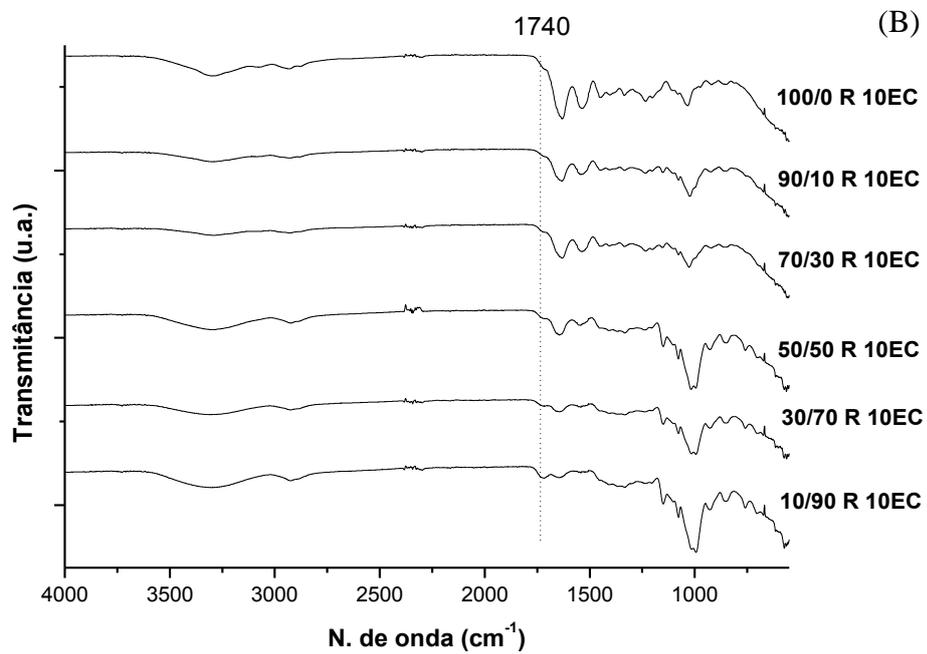
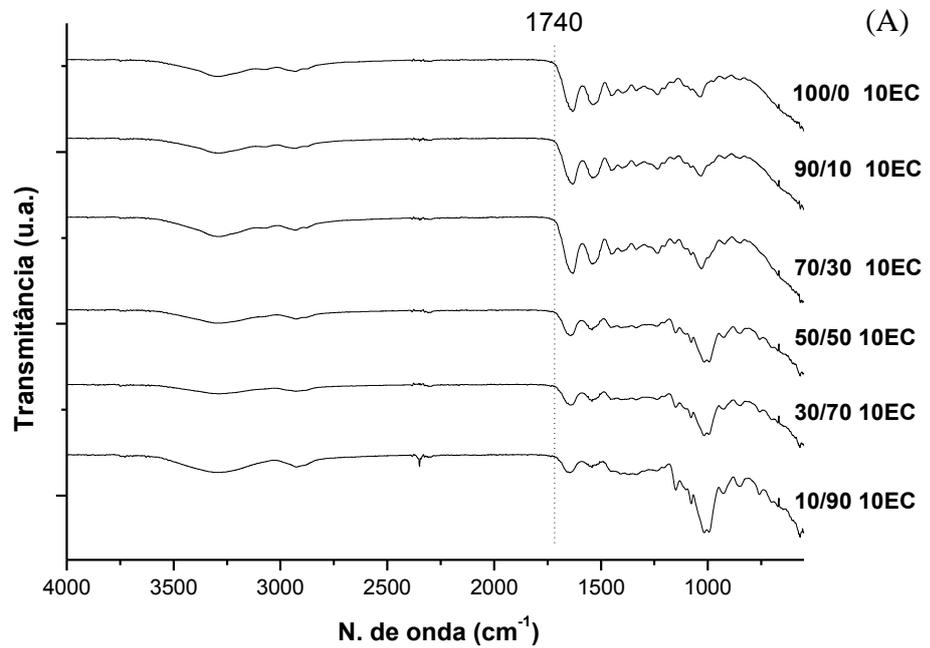
**Figura 4.30:** FTIR dos filmes de blendas gelatina/amido controle (A) e reticulados com ácido cítrico (B), ambos adicionados de 1% de EC.



Sendo: R, reticulado e 1EC adicionado de 1% de EC.

Fonte: Própria autoria.

**Figura 4.31:** FTIR dos filmes de blendas gelatina/amido não reticulados (A) e filmes reticulados com ácido cítrico (B), ambos adicionados de 10% de EC.



Sendo: R, reticulado e 10EC, adicionado de 1% de EC.

Fonte: Própria autoria.

Os valores das diferentes bandas observadas nos espectros de FTIR dos filmes de blenda G/A, mostradas nas Figuras 4.28, 4.29, 4.30 e 4.31 são apresentadas nas Tabelas 4.11 e 4.12. Nestes espectros de FTIR observa-se que todos os filmes apresentaram uma banda larga em  $\sim 3300\text{ cm}^{-1}$ , a qual corresponde ao estiramento da ligação do grupo OH, presente no amido, na água, no glicerol e na gelatina. Esta banda também pode ser devido ao agrupamento amida A presente na gelatina (SOCRATES, 1994). A amida A está relacionada ao estiramento da ligação acoplada provenientes de ligação de hidrogênio com o grupo NH (NUR HANANI et al., 2013). A região de  $2900\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento C-H, (VAN SOEST; VLIEGENTHART, 1997; WARREN; GIDLEY; FLANAGAN, 2016). Nos filmes, também observamos uma banda característica em  $\sim 1640\text{ cm}^{-1}$ , que pode estar relacionada à presença da água fortemente ligada ao amido (FANG et al., 2002). Além disso, nessa região temos a banda relacionada ao estiramento da ligação C=O de amida II, presente na gelatina. A região de  $1520\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$  é resultante provavelmente da deformação da ligação NH de amida II (SOCRATES, 1994).

A gelatina possui bandas características localizadas em  $\sim 1631\text{ cm}^{-1}$  (ligação C=O da amida I),  $\sim 1542\text{ cm}^{-1}$  (estiramento da ligação C-N e deformação angular da ligação N-H da amida II) e  $\sim 1236\text{ cm}^{-1}$  (amida III) (BITENCOURT et al., 2014). Estas bandas também foram observadas nos filmes de blendas G/A com maior conteúdo de gelatina. As bandas em  $\sim 1448$ ,  $\sim 1334$  e  $\sim 1403\text{ cm}^{-1}$  são provenientes de estiramento de ligação OH e C-H proveniente dos carboidratos. A banda em  $\sim 1403\text{ cm}^{-1}$  também é resultante do estiramento  $\text{CO}_2^-$  simétrico (SOCRATES, 1994). Nos filmes de blenda G/A também podem ser observados picos com maior intensidade em  $1100\text{-}900\text{ cm}^{-1}$  (ligação C-O-H),  $1100\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  resultante do estiramento das ligações C-O-H, C-O e C-C. O pico observado em  $\sim 920\text{ cm}^{-1}$  é resultante do estiramento C-C (NALLASAMY; MOHAN, 2004). A banda em  $\sim 850\text{ cm}^{-1}$  é provavelmente da vibração de anéis presentes nos curcuminoídes e da vibração da ligação C-H fora do plano. Na região de  $800\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$  é observada a sobreposição de diversos espectros, gerando uma banda larga. Porém é possível indentificar um pico na região de  $\sim 758\text{ cm}^{-1}$  para a amajoria dos filmes, que é resultante do estiramento da ligação -OH fora do plano, e o estiramento da ligação C-H de carbonos 1,2 dissustituídos e 1,2,3 trissustituídos (SOCRATES, 1994, SIGMA-ALDRICH, 2018).

Ali et al., 2014 obtiveram o espectro na região do infravermelho para a curcumina e observaram picos proeminentes em 3510, 1629, 1603, 1510, 1428, 1275, 1208, 1153, 1030, 966, 858 e 814  $\text{cm}^{-1}$ . A curcumina apresenta uma banda larga em 3510  $\text{cm}^{-1}$ , proveniente do estiramento da ligação OH (KOLEV et al., 2005). O pico da curcumina em 1629  $\text{cm}^{-1}$  é resultante da vibração de ligações C=C e C=O enquanto que o pico em 1510  $\text{cm}^{-1}$  é relacionado à vibração C=O. O pico em 1603  $\text{cm}^{-1}$  no espectro da curcumina está relacionado ao estiramento simétrico da ligação C-C do anel aromático (ALI et al., 2014). Como as blendas G/A adicionadas de curcumina são uma mistura de diferentes moléculas, há uma sobreposição de diversos espectros, por isso algumas bandas foram semelhantes ao observado para no espectro da curcumina e outras tiveram um deslocamento. Por isso, quando comparamos as blendas não adicionadas de EC, com as blendas com 1 e 10% de EC, não é observado nenhum novo pico nos espectros, apenas um deslocamento das bandas e dos picos, devido à sobreposição dos espectros do amido e da gelatina (Figura 4.30 e 4.31).

Por outro lado, é importante destacar que nos espectros dos filmes de blenda G/A reticulados com ácido cítrico observa-se a presença de uma nova banda em  $\sim 1740 \text{ cm}^{-1}$ , quando comparamos com os filmes não reticuladas (Figura 4.29). Essa banda é característica de estiramento da ligação C=O de ésteres que possivelmente foram gerados no processo de reticulação com o ácido cítrico (MA et al, 2009).

Garcia et al. (2011) obtiveram o espectro do ácido cítrico puro sendo observado a presença de dois picos característicos em 1747  $\text{cm}^{-1}$  e 1702  $\text{cm}^{-1}$  (GARCIA et al., 2011). Em todas as blendas reticuladas neste estudo, observa-se a presença de uma banda que vai de  $\sim 1759\text{-}1690 \text{ cm}^{-1}$ . Como as blendas controle não possuem bandas nesta região (Figuras 4.29, 4.30 e 4.31), a banda em  $\sim 1759\text{-}1690 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à presença do ácido cítrico dos filmes que não reagiu e também pelas ligações provenientes do processo de reticulação. Caso não houvesse reticulação, era esperado um mesmo perfil de banda para todas as blendas (proveniente somente do ácido cítrico não reticulado). Porém temos que cada blendas gerou um perfil de banda diferente, gerando um possível indício de que ocorreu a reticulação, proveniente de diferentes ligações intermoleculares.

**Tabela 4.11:** Banda de absorção características obtidas através do FTIR para os filmes de blendas G/A controle sem adição de EC e com adição de 1 e 10% de extrato de cúrcuma (EC).

Filme	comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )															
	~3300	~2930	~1640	~1542	~1450	~1400	~1330	~1230	~1200	~1150	~1080	~1030	~990	~920	~850	~760
<b>100/0</b>	3300	2932	1646	1533	1448	1403	1339	1236	1204	1163	1081	1034	974	920	850	BL
<b>100/0_1%EC</b>	3330	2936	1632	1536	1449	1402	1335	1237	1204	1163	1081	1036	974	920	850	BL
<b>100/0_10%EC</b>	3330	2929	1634	1533	1448	1400	1335	1236	1204	1166	1081	1035	974	920	850	BL
<b>90/10</b>	3330	2929	1634	1539	1448	1403	1336	1237	1205	1158	1080	1033	976	921	850	BL
<b>90/10_1%EC</b>	3330	2935	1634	1538	1448	1402	1335	1236	1205	1162	1080	1035	976	920	851	BL
<b>90/10_10%EC</b>	3330	2931	1633	1542	1448	1402	1334	1236	1204	1159	1080	1032	972	921	850	BL
<b>70/30</b>	3329	2931	1634	1543	1448	1403	1335	1238	1206	1151	1079	1021	995	925	850	757
<b>70/30_1%EC</b>	3330	2935	1634	1533	1448	1402	1335	1236	1205	1161	1080	1034	974	921	850	BL
<b>70/30_10%EC</b>	3330	2929	1632	1542	1450	1402	1334	1236	1204	1155	1079	1029	976	922	850	BL
<b>50/50</b>	3330	2928	1644	1543	1452	1403	1335	1238	1206	1150	1078	1017	994	926	850	758
<b>50/501%EC</b>	3330	2929	1645	1543	1454	1403	1335	1239	1206	1150	1079	1017	995	926	850	758
<b>50/5010%EC</b>	3330	2927	1645	1543	1455	1403	1338	1239	1206	1150	1078	1017	994	926	850	758
<b>30/70</b>	3329	2927	1646	1543	1455	1403	1335	1239	1206	1150	1078	1018	995	926	850	758
<b>30/70_1%EC</b>	3330	2927	1646	1543	1452	1404	1335	1240	1206	1150	1078	1016	994	927	849	759
<b>30/70_10%EC</b>	3329	1934	1642	1542	1455	1403	1338	1238	1206	1150	1078	1017	995	926	850	758
<b>10/90</b>	3300	2928	1646	1543	1455	1409	1335	1240	1206	1150	1078	1014	993	927	850	759
<b>10/90%EC</b>	3330	2928	1647	1543	1455	1410	1335	1241	1206	1150	1078	1015	994	927	850	759
<b>10/9010%EC</b>	3300	2926	1647	1542	1455	1409	1334	1241	1207	1150	1078	1017	995	927	850	759
<b>0/100</b>	3300	2923	1646	NP	1455	1411	1334	1240	1206	1150	1078	1014	993	927	849	759
<b>0/100_1%EC</b>	3329	2924	1455	NP	1455	1410	1330	1241	1207	1150	1078	1014	992	927	849	759

Sendo 1%EC: 1% de extrato de cúrcuma; 10%EC: 10% de extrato de cúrcuma; NR: não reticulado; NP: não presente e BL: banda larga.

Fonte: Própria autoria.

**Tabela 4.12:** Banda de absorção características obtidas através do FTIR para os filmes reticulados sem EC e adicionados de 1 e 10% de EC.

	comprimento de onda (cm <sup>-1</sup> )																
Filme	~3300	~2930	~1740	~1640	~1542	~1450	~1400	~1330	~1230	~1200	~1150	~1080	~1030	~990	~920	~850	~760
<b>100/0_R</b>	3330	2935	1740	1632	1537	1448	1403	1334	1234	1202	1155	1080	1034	974	920	852	BL
<b>100/0_R_1%EC</b>	3330	2936	1740	1630	1535	1449	1404	1334	1234	1202	1153	1081	1033	974	920	853	BL
<b>100/0_R_10%EC</b>	3330	2926	1740	1632	1537	1448	1404	1336	1234	1202	1159	1080	1034	974	920	851	BL
<b>90/10_R</b>	3330	2926	1740	1634	1542	1449	1405	1334	1235	1203	1153	1078	1023	993	923	853	758
<b>90/10_R_1%EC</b>	3330	2930	1740	1632	1544	1450	1404	1334	1235	1203	1152	1078	1022	998	923	851	760
<b>90/10_R_10%EC</b>	3329	2928	1740	1634	1542	1448	1404	1334	1235	1203	1152	1077	1024	998	923	849	760
<b>70/30_R</b>	3329	2932	1740	1633	1538	1447	1404	1335	1236	1200	1153	1079	1024	995	922	850	760
<b>70/30_R_1%EC</b>	3330	2931	1740	1635	1545	1448	1404	1336	1236	1205	1151	1078	1017	996	927	849	758
<b>70/30_R_10%EC</b>	3329	2931	1740	1633	1535	1448	1404	1334	1233	1202	1154	1078	1027	995	921	851	760
<b>50/50_R</b>	3329	2926	1740	1633	1537	1452	1403	1334	1237	1205	1152	1079	1020	998	926	850	758
<b>50/50_R_1%EC</b>	3329	2928	1740	1633	1542	1446	1408	1335	1233	1203	1151	1078	1020	997	925	848	758
<b>50/50_R_10%EC</b>	3329	2928	1740	1646	1543	1448	1409	1332	1206	1203	1150	1078	1017	995	928	852	759
<b>30/70_R</b>	3329	2927	1740	1634	1543	1447	1404	1331	1238	1205	1151	1077	1022	998	927	851	758
<b>30/70_R_1%EC</b>	3329	2923	1740	1634	1543	1448	1404	1334	1233	1203	1150	1078	1018	996	922	849	758
<b>30/70_R_10%EC</b>	3329	2925	1740	1645	1543	1544	1410	1333	1235	1206	1150	1078	1016	994	927	849	759
<b>10/90_R</b>	3330	2932	1740	1646	1543	1455	1407	1334	1236	1205	1150	1078	1020	994	927	851	760
<b>10/90_R_1%EC</b>	3329	2931	1740	1630	1543	1449	1408	1335	1232	1205	1149	1078	1016	993	927	848	759
<b>10/90_R_10%EC</b>	3329	2924	1740	1647	1543	1455	1410	1333	1233	1206	1150	1078	1015	994	927	852	759
<b>0/100_R</b>	3330	2927	1740	1613	NP	1438	1411	1330	1236	1206	1150	1078	1015	994	928	850	760
<b>0/100_R_10%EC</b>	3329	2936	1740	1615	NP	1455	1408	1338	1232	1205	1150	1078	1015	993	927	849	759

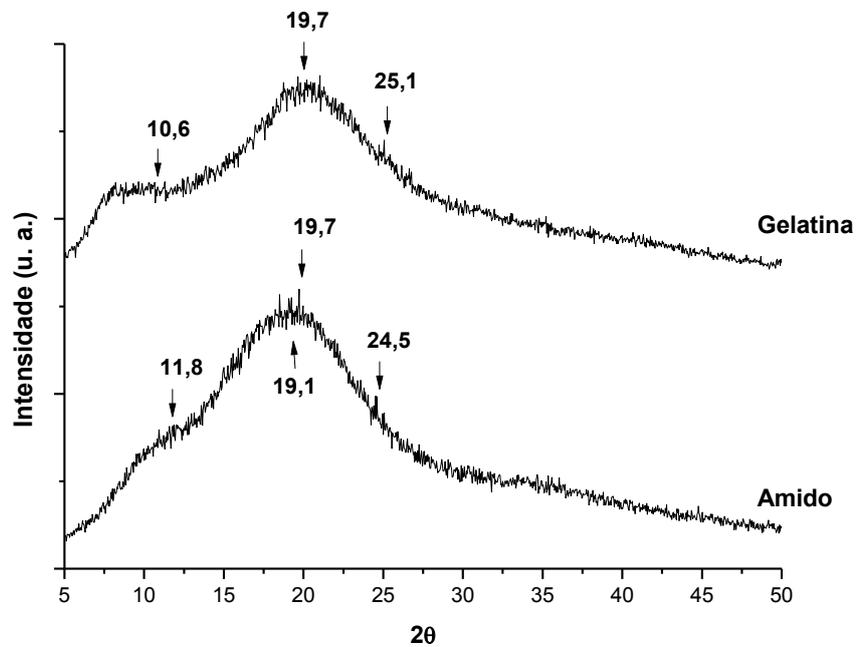
Sendo 1%EC: 1% de extrato de cúrcuma; 10%EC: 10% de extrato de cúrcuma; R: reticulado; NP: não presente e BL: banda larga.

Fonte: Própria autoria.

## 4.5 Difração de raios X

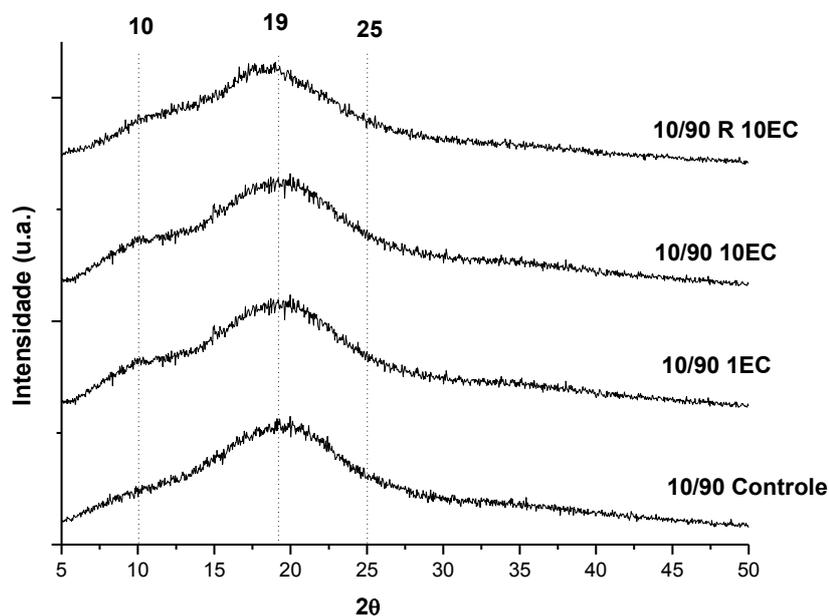
Para a análise de DRX, foram selecionados os filmes de gelatina e amido puros, e as blendas 10/90 e 30/70 controle, blendas adicionadas de 1 e 10% de EC e blendas reticulados com ácido cítrico e adicionados de 10% de extrato de cúrcuma. Os difratogramas de raios X dos filmes e o índice de cristalinidade são apresentados nas Figuras 4.32, 4.33 4.34 e na Tabela 4.13.

**Figura 4.32:** Difratograma de raios-X para os filmes de gelatina e amido puros.



Fonte: Própria autoria.

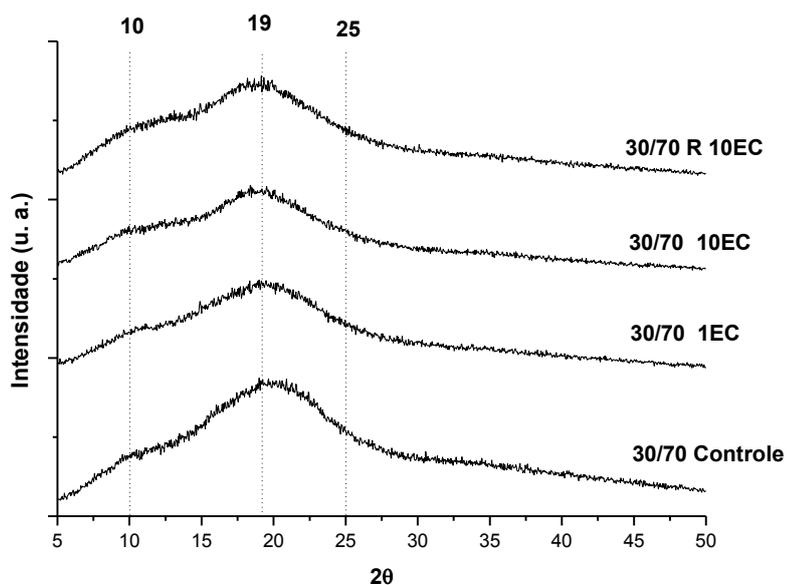
**Figura 4.33:** Difratoograma de raios-X para as blendas 10/90 G/A reticulada e com 10% de EC, 10/90 G/A com 10% de EC, 10/90 G/A com 1% de EC e 10/90 controle.



Sendo: R, blenda reticulada com ácido cítrico; 1C, blenda adicionada de 1% de EC; 10C, blenda adicionada de 10% de EC.

Fonte: Própria autoria.

**Figura 4.34:** Difratoograma de raios-X para as blendas 30/70 G/A reticulada e com 10% de EC, 30/70 G/A com 10% de EC, 30/70G/A com 1% de EC e 30/70 G/A.



Sendo: R, blenda reticulada com ácido cítrico; 1C, blenda adicionada de 1% de EC; 10C, blenda adicionada de 10% de EC. Fonte: Própria autoria.

**Tabela 4.13:** Índice de cristalinidade para as blendas biodegradáveis G/A.

<b>Filmes</b>	<b>Índice de cristalinidade (%)</b>
<b>Amido</b>	42,0 ± 0,1 <sup>a</sup>
<b>Gelatina</b>	41,8 ± 0,2 <sup>a</sup>
<b>10/90 Controle</b>	41,9 ± 0,2 <sup>a</sup>
<b>10/90+1%EC</b>	40,7 ± 0,1 <sup>b</sup>
<b>10/90+10%EC</b>	41,8 ± 0,1 <sup>a</sup>
<b>10/90+10%EC reticulado</b>	26,7 ± 0,1 <sup>f</sup>
<b>30/70 Controle</b>	40,3 ± 0,1 <sup>b</sup>
<b>30/70+1%EC</b>	40,6 ± 0,1 <sup>b</sup>
<b>30/70+10%EC</b>	39,2 ± 0,1 <sup>c</sup>
<b>30/70+10%EC reticulado</b>	27,9 ± 0,1 <sup>d</sup>

Fonte: Própria autoria

Dados expressos como média de duas determinações.

Letras minúsculas em uma mesma coluna representam que houve uma diferença significativa entre o índice de cristalinidade entre as amostras através do teste de Tukey,  $p < 0,05$ .

Os difratogramas de raios X dos filmes de gelatina mostraram picos em  $2\theta$  10,6°, 19,7° e 25,1°, enquanto que os filmes de amido mostraram picos em  $2\theta$  11,8°, 19,1°, 19,7° e 24,5°. O resultado está de acordo com o relatado na literatura, onde se observa um ângulo  $2\theta \approx 20$ -21° para os filmes de gelatina (BERGO; SOBRAL, 2007; NAZMI; ISA; SARBON, 2017).

Os filmes de blenda G/A 10/90 e 30/70 apresentaram picos principalmente atribuídos à contribuição do amido de mandioca na blenda em  $2\theta$  11° e 20°. Ao analisar a cristalinidade dos filmes de blenda G/A, temos que a blenda 30/70 apresentou índice de cristalinidade levemente menor do que a blenda 10/90. Portanto, um aumento na concentração de amido produz uma ligeira diminuição da cristalinidade das blendas. A blenda G/A 10/90 apresentou valores de índice de cristalinidade semelhante aos filmes de gelatina e amido puros (Tabela 4.13). Nessa concentração dos polímeros, as propriedades dos filmes puros não foram alteradas com a mistura de ambos os polímeros.

O extrato de cúrcuma não teve um efeito muito significativo sobre os padrões de raios X dos filmes de blenda G/A 30/70 e 10/90 e sobre a cristalinidade dos filmes, como observado na Tabela 4.13.

Entretanto, foi observado um efeito evidente da reticulação sobre a cristalinidade dos filmes de blenda G/A adicionados de 10% EC. Isto é, a reticulação com ácido cítrico diminuiu a cristalinidade dos filmes de blenda G/A analisadas, o que tornou os filmes mais alongáveis e poucos resistentes mecanicamente, como mostrada no item de propriedades mecânicas (Figura 4.26). Seligra et al. (2016) observaram no difratograma de raios X dos filmes de amido reticulados com ácido cítrico em  $2\theta$  17°, 19°, 22° e 24° e atribuem tais picos às estruturas cristalinas do tipo B do amido e também foi observado que o ácido cítrico conduziu a formação de filmes com um menor índice de cristalinidade, semelhante ao que foi observado para as blendas G/A neste estudo (RINDLAV-WESTLING et al., 1998, SELIGRA et al., 2016). Além disso, sabe-se que o ácido cítrico atua formando fortes ligações de hidrogênio com os grupos hidroxilas da amilose e da amilopectina, prevenindo a retrogradação do amido, além de ser um ótimo agente reticulador (GHANBARZADEH; ALMASI; ENTEZAMI, 2011; RAMIREZ et al., 2017).

Jaramillo et al., 2016 produziram filmes de amido de mandioca adicionados de extrato de erva mate e observaram uma diminuição do índice de cristalinidade com o aumento da concentração de extrato, semelhante ao estudo atual.

#### **4.6 Microestrutura dos filmes de blenda G/A**

Como os filmes de blenda G/A 30/70 e 10/90 apresentaram interessantes características funcionais e bioativas, a microestrutura destas blendas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, como mostrado nas Figuras 4.34 e 4.35.

Na Figura 4.34 observa-se que a superfície da blenda 30/70 controle apresentou uma superfície mais contínua, mas com algumas rugosidades e relevos. Entretanto, a adição de extrato de cúrcuma produz maior rugosidade na superfície do filme. Também foi observada uma mudança da estrutura da seção transversal do filme de blenda 30/70 controle quando adicionado o extrato de cúrcuma, a qual apresenta-se mais descontínua e menos homogênea. Esta mudança na estrutura do filme com a adição de extrato de cúrcuma pode explicar as mudanças observadas nas propriedades mecânicas e

funcionais do filme. Por outro lado também observa-se uma mudança na microestrutura da superfície e da seção transversal do filme de blenda G/A adicionado de EC com o processo de reticulação. Estes filmes apresentaram uma estrutura superficial menos rugosa e mais contínua do que os filmes não reticulados e uma seção transversal mais densa e com menos imperfeições indicando uma melhor incorporação do extrato de cúrcuma na presença do ácido cítrico na matriz do filme.

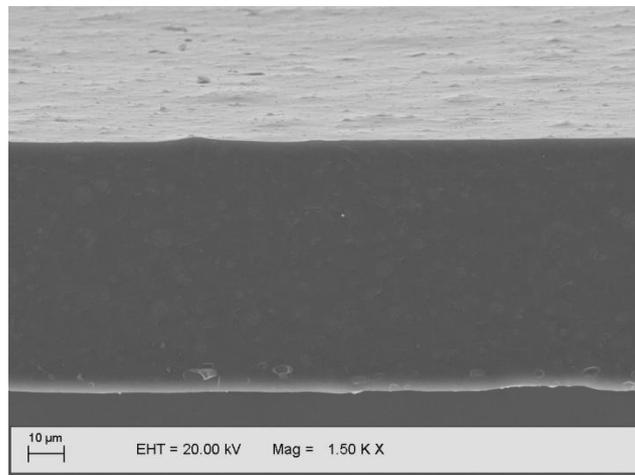
Na Figura 4.35 pode ser observado que o filme de blenda G/A 10/90 também apresentou certa rugosidade na sua superfície, mas uma seção transversal densa. O resultado está de acordo com Al-Hassan e Norziah (2012) que observaram uma superfície mais áspera, gerando a formação de poros ou cavidades das blendas de amido/gelatina plastificadas com glicerol. Os autores também observaram que blendas com uma menor quantidade de proteína foram mais compactas e suaves, pois filmes de amido não apresentaram poros e cavidades. A estrutura das blendas 10/90 controle também sofreram uma mudança com a adição de extrato de cúrcuma, tal como foi observada nos filmes de blenda 30/70 com adição de extrato de cúrcuma. Assim, foi observado superfície menos lisa e com presença de relevos que indicaria a presença de estruturas descontínuas devido à adição de extrato de cúrcuma. A microestrutura da seção transversal também revela a presença de estruturas que causam uma descontinuidade da matriz polimérica do filme. López-Córdoba et al. (2017) também observou que uma maior concentração de extrato de alecrim provocou a formação de uma superfície mais irregular e áspera. Bitencourt et al. (2014) também relataram que a adição de extrato de cúrcuma em filmes de gelatina provocou uma diminuição na homogeneidade dos filmes devido à interação dos compostos fenólicos com a matriz polimérica.

Os filmes de blenda G/A 10/90 reticulados e adicionados de 10% de EC apresentaram uma superfície com menos relevos e imperfeições do que as blendas sem reticular e adicionados de EC. Mesmo assim, a superfície foi menos lisa e mais rugosa do que os filmes de blenda G/A controle com presença de estruturas bem dispersas na matriz do filme indicando que na presença de ácido houve uma melhor dispersão do extrato de cúrcuma quando comparado com o filme controle. A seção transversal destes filmes também foram mais densa e com menos imperfeições e áreas descontínuas quando comparado com os filmes controle e adicionados de EC, mas menos densas do que os filmes controle. Santos et al. (2018) produziram filmes de gelatina de pele de

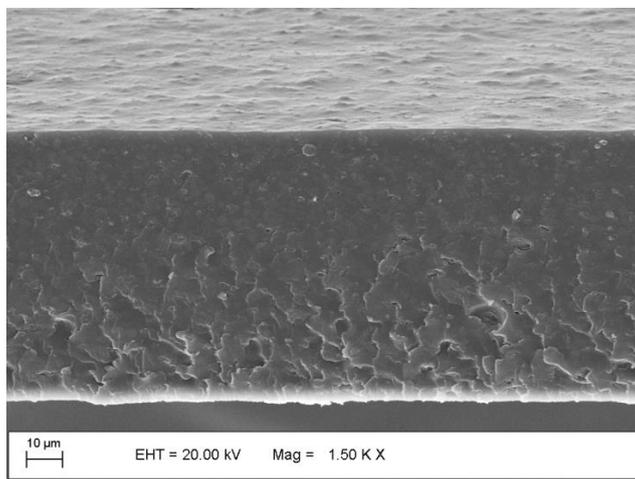
tilápia e observaram que os filmes foram homogêneos e compactos, enquanto que os filmes reticulados com ácido cítrico geraram a formação de rachaduras e relevos na superfície, tal como foi também observado neste estudo .

**Figura 4.34:** Microestrutura dos filmes de blenda 30/70 G/A controle, adicionada de 10% de extrato de cúrcuma (EC) e blenda reticulada com ácido cítrico e adicionada de 10% de extrato de cúrcuma. Magnificação 1500x.

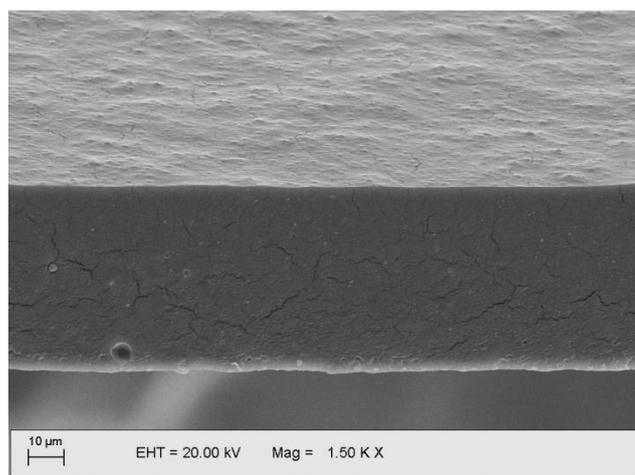
**Controle**



**10%EC**



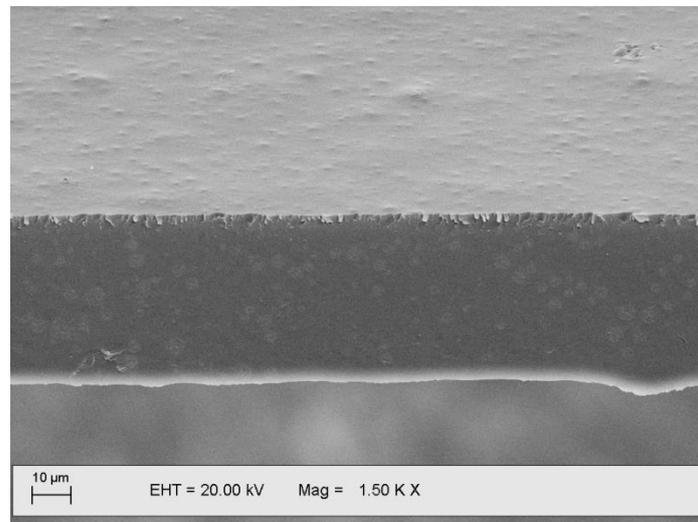
**R\_10%EC**



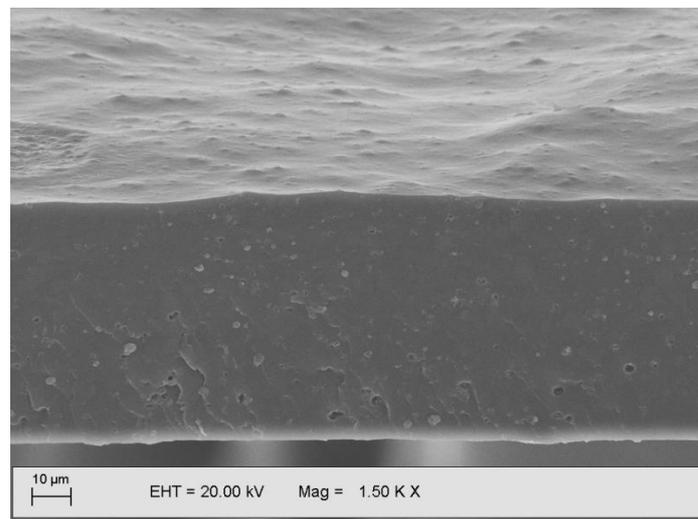
Fonte: Própria autoria

**Figura 4.35:** Microestrutura dos filmes de blenda 10/90 G/A controle, adicionada de 10% de extrato de cúrcuma (EC) e blenda reticulada com ácido cítrico e adicionada de 10% de extrato de cúrcuma. Magnificação 1500x.

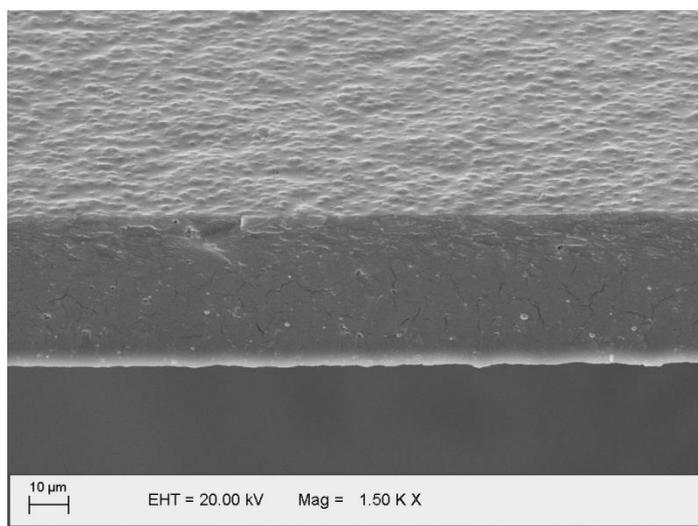
**Controle**



**10%EC**



**R\_10%EC**



Fonte: Própria autoria.

#### 4.6 Atividade antimicrobiana (teste do halo)

A curcumina e os outros curcuminóides são conhecidas não apenas por sua capacidade antioxidante e anti-inflamatória mas também pela sua atividade antimicrobiana (HUSSAIN et al., 2017).

Um mecanismo em que a curcumina inibe o crescimento de microrganismos envolve a inibição da divisão celular, através da proteína FtsZ (*Filamenting temperature-sensitive mutant Z*). A proteína FtsZ trata-se de uma proteína codificada pelo gene FtsZ, altamente conservada, presente na maioria das bactérias. É também possível encontrá-la em alguns eucariontes primitivos como os protistas, onde exerce um papel fundamental na divisão de cloroplastos e mitocôndrias. Nas bactérias, é essencial para a divisão celular, exercendo uma função homóloga à tubulina (uma proteína eucariótica). Durante o processo de citocinese, a FtsZ é a primeira proteína que se localiza na região de divisão celular, sendo que posteriormente os monômeros de FtsZ se polimerizam em protofilamentos que se rearranjam em uma estrutura em formato de anel, conhecida como “anel Z”. A formação do anel Z, conduz no “recrutamento” de pelo menos outras dez proteínas que são necessárias para a citocinese, dando continuidade ao processo. Estudos indicam que a curcumina influencia na polimerização da FtsZ através da formação de protofilamentos de cadeias mais curtas, sendo que em concentrações elevadas, a curcumina induz a formação de agregados de monômeros de FtsZ. Além disso, uma outra hipótese é em relação a GTPase. O arranjo da proteína FtsZ é regulada pela GTPase e acredita-se que os polímeros de FtsZ a GDP são menos estáveis que os polímeros ligados a GTP. A curcumina demonstrou afetar a atividade da GTPase, intensificando a taxa de hidrólise do GTP, sendo portanto uma possível causa para a desestabilização dos protofilamentos. (MARGOLIN, 2005; RAI et al., 2008; SILVA et al., 2018).

Os resultados para os testes de atividade antimicrobiana são apresentados a seguir na tabela e nas figuras a seguir.

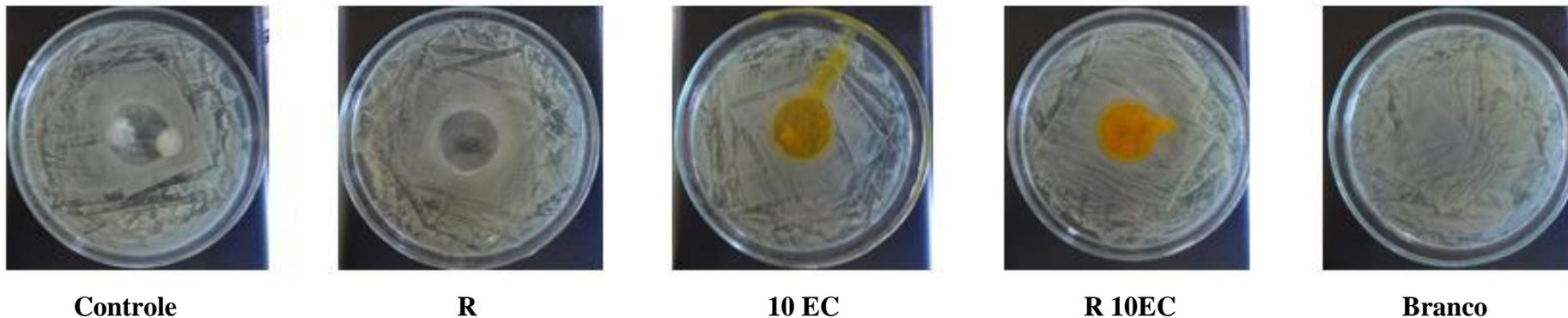
**Tabela 4.14:** Halo de inibição para os microrganismos *E. Coli*, *P. Aeruginosa*, *S. Aureus*, *S. Uberis* e *S. Agalactiae*.

<b>Blenda % EC/R</b>	<b><i>E. Coli</i></b>	<b><i>P. Aeruginosa</i></b>	<b><i>S. Aureus</i></b>	<b><i>S. Uberis</i></b>	<b><i>S. Agalactiae</i></b>
<b>Controle</b>	NF-CF	NF-CF	NF-CF	NF-CF	NF-CF
<b>R</b>	NF-CF	NF-CF	NF	3,7 ± 0,5 mm	4,3 ± 0,5 mm
<b>10%EC</b>	NF	NF	NF	NF	NF
<b>R_10%EC</b>	NF	NF	0,8± 0,2mm	4,2 ± 0,4mm	4,3 ± 0,5 mm

Sendo: EC: Extrato de cúrcuma R: reticulado, NF: não formou halo, CF: cresceu sobre o filme.

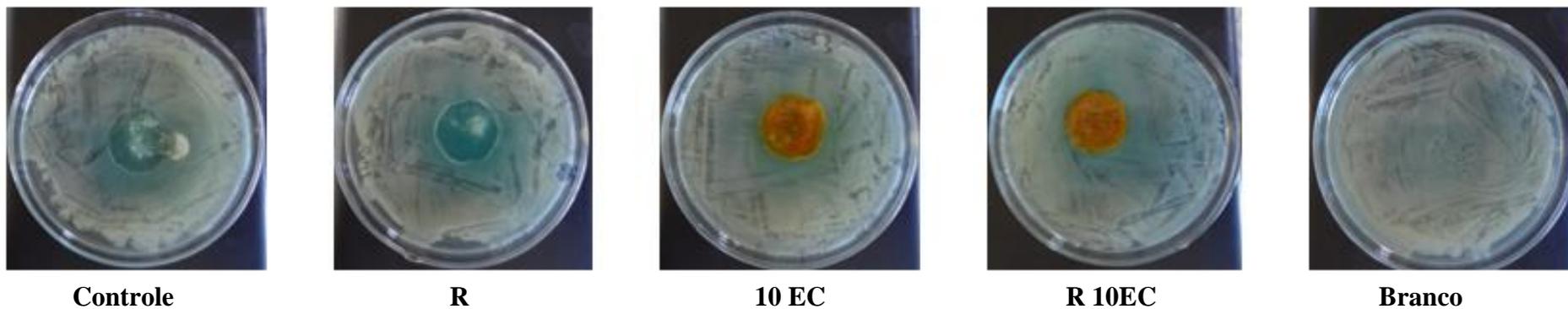
Fonte: Própria autoria.

**Figura 4.36:** Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para *E. coli*.



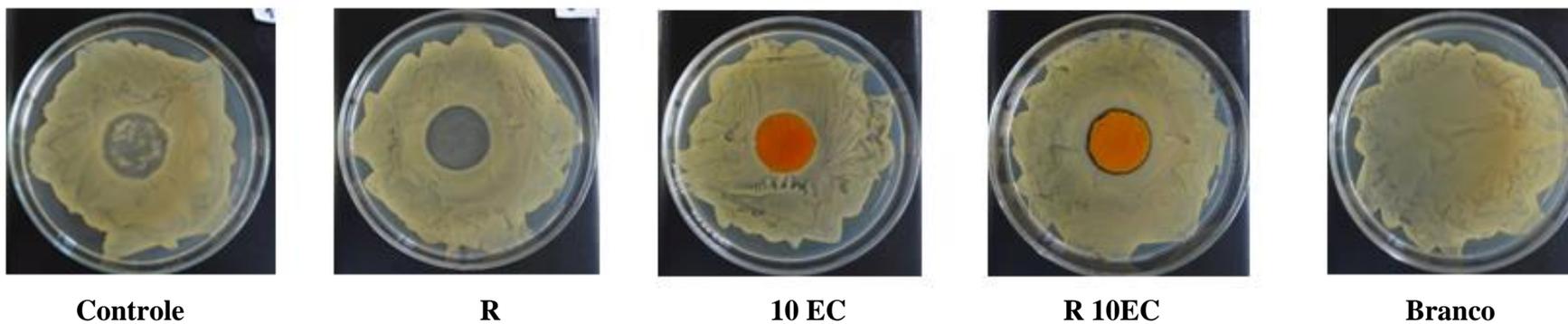
Fonte: Própria autoria., sendo R: reticulado e EC: extrato de cúrcuma.

**Figura 4.37:** Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para *P. aeruginosa*.



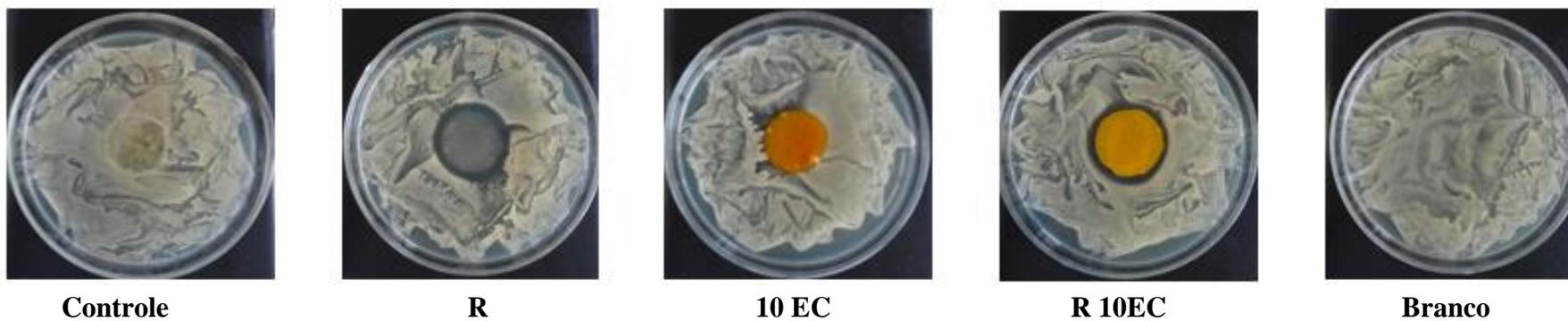
Fonte: Própria autoria., sendo R: reticulado e EC: extrato de cúrcuma.

**Figura 4.38:** Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para *S. aureus*.



Fonte: Própria autoria., sendo R: reticulado e EC: extrato de cúrcuma.

**Figura 4.39:** Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para *S. uberis*.



Fonte: Própria autoria., sendo R: reticulado e EC: extrato de cúrcuma.

**Figura 4.40:** Teste do halo para as blendas controle, reticulada, com 10% de EC e reticulada com 10% de EC para *S. agalactiae*.



**Controle**



**R**



**10 EC**



**R 10EC**



**Branco**

Fonte: Própria autoria., sendo R: reticulado e EC: extrato de cúrcuma.

Para o filme não reticulado e sem adição de extrato de cúrcuma, pode ser observado que não houve a formação de halo de inibição e consta-se o crescimento de todos os microrganismos testados sobre o filme. Tal filme é formado exclusivamente por componentes biodegradáveis (gelatina, amido e glicerol), portanto são facilmente degradados, permitindo o crescimento dos microrganismos.

Enquanto isso, para o filme não reticulado adicionado de 10% de EC não houve o aparecimento de um halo de inibição, porém não foi observado o crescimento de todos os microrganismos testados sobre o filme. Os curcuminóides, responsáveis pela atividade antimicrobiana, são compostos de característica hidrofóbica, portanto a permeação de tais componentes pela matriz do ágar pode ser comprometida, afetando a formação do halo. O não crescimento dos microrganismos testados sobre o filme pode ser utilizado como um indício da capacidade antimicrobiana do extrato de cúrcuma quando comparamos com os filmes não reticulados e sem adição de EC, onde foi constatado o crescimento sobre o filme.

O filme reticulado sem adição de EC gerou uma zona de inibição para os microrganismos *S. agalactiae* (4,3 mm) e *S. uberis* (3,7 mm). Para a bactéria *S. Aureus* não foi constatado um crescimento dos microrganismos sobre o filme, distante às bactérias *E. coli* e *P. aeruginosa*, em que facilmente pode ser notado. O ácido cítrico remanescente do processo de reticulação é responsável pela atividade antimicrobiana da blenda. O ácido cítrico é conhecido por apresentar uma atividade antimicrobiana, sendo extremamente vantajosa a sua incorporação em filmes que visam a sua aplicação como coberturas biodegradáveis. (NIKOLAUS; WAYMAN; ENCINAS, 1988; ESWARANANDAM; HETTIARACHCHY; JOHNSON 2004; IN et al., 2013; RAMIREZ et al., 2017). Um dos mecanismos conhecidos que se baseiam a inibição da atividade antimicrobiana de ácidos orgânicos é a acidificação do citoplasma com posterior disrupção da produção energética (MANI-LÓPEZ; GARCÍA; LÓPEZ-MALO, 2012). As moléculas fluem através da membrana celular dos microrganismos, interferindo na acidez do citoplasma celular, gerando uma diminuição ou inativação das enzimas, e na estrutura de proteínas como o DNA, além de comprometer a integridade da membrana celular. Uma das vias comprometidas é a da fosforilação oxidativa, afetando o transporte da cadeia de elétrons afetando a manutenção energética celular

(IN et al., 2013). Um outro mecanismo é resultante do acúmulo do ácido orgânico em sua forma dissociada atingindo níveis tóxicos, comprometendo a integridade da célula (MANI-LÓPEZ; GARCÍA; LÓPEZ-MALO, 2012).

O filme reticulado com a adição de EC foi o que concebeu o melhor resultado antimicrobiano, entre todas as formulações filmogênicas testadas. Foi observada uma zona de inibição para os microrganismos *S. agalactiae* (4,3 mm), *S. uberis* (4,2 mm) e *S. aureus* (0,8 mm). Não foi detectado halo de inibição para os microrganismos *E. coli* e *P. aeruginosa*, porém não foi observado o crescimento de tais bactérias sobre o filme. Quando comparada com outras blendas, pode-se concluir que há um efeito sinérgico entre o EC e o ácido cítrico, promovendo uma inibição mais expressiva do crescimento dos microrganismos. Para o *S. aureus*, temos que isoladamente (0%R e 10%NR), os dois componentes não apresentam nenhuma atividade antimicrobiana, porém observa-se um efeito sinérgico entre o ácido cítrico e o extrato de cúrcuma, conduzindo a formação de um halo de inibição no filme em que ambos foram utilizados na formulação do filme (10%R).

A quitosana trata-se de um biopolímero derivado da desacetilação da quitina. Filmes produzidos a partir da quitosana são conhecidos por naturalmente apresentarem uma atividade antimicrobiana e tende-se a incorporar diversas substâncias para potencializar tal propriedade (LIU et al., 2016; SHAHIDI; ARACHCHI; JEON, 1999). Liu et al. (2016) produziram filmes de quitosana adicionadas de curcumina e observou que a adição do curcuminóide promoveu a um aumento da atividade antimicrobiana dos filmes contra *S. aureus* (10 para 12 mm) e *R. solani* (10 para 20,8 mm), quando comparamos com os filmes sem a adição de curcumina. Os autores atribuem o efeito devido a propriedade antimicrobiana da curcumina, que efetivamente provocou uma inibição no crescimento dos microrganismos testados.

Kalaycioğlu et al. (2017) também produziram filmes de quitosana adicionados de extrato de cúrcuma. Foi observado que os filmes de quitosana apresentaram uma redução na contagem de bactérias *Salmonella typhimurium* e *S. aureus* quando comparados a um controle. O efeito foi intensificado com a adição de extrato de cúrcuma à matriz polimérica, diminuindo em maior intensidade o número de UFC (unidades formadoras de colônia).

Musso, Salgado e Mauri (2017) elaboraram filmes de gelatina incorporados com curcumina e avaliaram em relação aos microrganismos *S. enteritidis*, *E. coli*, *B.cereus*, e *S. aureus*. Apesar da capacidade antimicrobiana da curcumina, não foi detectada nenhuma atividade antimicrobiana dos filmes de gelatina incorporados com curcumina. Os autores relatam que uma das possíveis causas é devido a baixa concentração de curcumina utilizada e a possível interação da curcumina com a gelatina, comprometendo a dispersão da curcumina sobre a placa de cultura.

De acordo com os resultados obtidos, podemos concluir que o filme que gerou a melhor atividade antimicrobiana foi o filme reticulado e com a adição de extrato de cúrcuma (10%R), onde foi observada uma interação positiva, intensificando a atividade antimicrobiana. Embora para as bactérias *E. coli* e *P. aeruginosa* não foi gerado um halo de inibição, não foi observado o crescimento dos microrganismos sobre o filme, indicando um potencial para uso como cobertura biodegradável com propriedades antimicrobianas.

## 5. CONCLUSÃO

A produção de blendas gelatina/amido permitiu a formação de filmes bioativos usando alta proporção de amido e alto teor de curcumina (10%). Como o amido é um polímero hidrofílico, a dispersão de altas concentrações de curcumina na matriz do filme de amido não foi possível totalmente pela sua característica hidrofóbica, mas quando foi adicionada gelatina na matriz do filme, mesmo em baixas concentrações (10%) obteve-se uma boa dispersão da curcumina na blenda e filmes com boas propriedades funcionais e alta atividade antioxidante. A reticulação com ácido cítrico permitiu obter filmes G/A menos solúveis, menos permeáveis e menos resistentes mecanicamente, porém mais molháveis e mais alongáveis quando comparado com os filmes da blenda controle. As propriedades ópticas dos filmes de blenda G/A não foram muito afetadas pela reticulação com ácido cítrico, mas a adição de extrato de cúrcuma afetou significativamente a coloração dos filmes, tornando os filmes mais amarelados e mais opacos principalmente quando utilizado altas concentrações de amido na blenda G/A. Com a adição de extrato de cúrcuma nas blendas reticuladas com ácido cítrico, os filmes tornaram-se menos molháveis e menos permeáveis ao vapor de água, porém

menos resistentes mecanicamente, pois a elongação do filme aumentou significativamente. As blendas G/A 30/70 e 10/90 reticuladas com ácido cítrico e adicionadas de 10% de EC formaram filmes com interessantes propriedades funcionais e bioativas para serem usados como cobertura em alimentos. Foi observado um efeito sinérgico entre o ácido cítrico e a curcumina, evidenciando uma possível atividade antimicrobiana, com destaque para os microrganismos *S. agalactiae*, *S. uberis* e *S. aureus*.

## **6 SUGESTÕES PARA ATIVIDADES FUTURAS**

- Aplicação das blendas biodegradáveis a alimentos perecíveis
- Avaliação da melhor blenda polimérica através da avaliação do ângulo de contato da superfície do alimento.
- Avaliação da atividade antioxidante e estabilidade dos filmes biodegradáveis após período de armazenamento.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRE. **Embalagens.** Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/>>. Acesso em: 2 nov. 2017.

ABRE. **Tipos de embalagens.** Disponível em: <<http://www.abre.org.br/setor/apresentacao-do-setor/a-embalagem/tipos-de-embalagens/>>. Acesso em: 2 nov. 2017.

ADILAH, A. N. et al. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 1–7, 1 jun. 2018.

AGGARWAL, B. B.; KUMAR A.; BHARTI. A. C. Anticancer potential of curcumin: preclinical and clinical studies. **Anticancer research**, v. 23, n. 1/A, p. 363-398, 2003.

AGGARWAL, B. B.; SURH, Young-Joon; SHISHODIA. **The molecular targets and therapeutic uses of curcumin in health and disease.** Springer Science & Business Media, Shishir, 2007.

AGGARWAL, B. B.; TAKADA, Y.; OOMMEN, V. From chemoprevention to chemotherapy: common targets and common goals. **Expert opinion on investigational drugs**, v. 13, n. 10, p. 1327-1338, 2004.

AHMAD, M. et al. Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. **Food Hydrocolloids**, v. 28, n. 1, p. 189–199, 1 jul. 2012.

AHMED, I. et al. A comprehensive review on the application of active packaging technologies to muscle foods. **Food Control**, 2017.

AI, Y. F.; JANE, J. Understanding Starch Structure and Functionality. In: Sjöö, M.; Nilsson L. **Starch in Food: Structure, Function and Applications.** 2 ed. Woodhead Publishing Series. 2018. cap. 3. p. 151–178.

AKCELRUD, Leni. **Fundamentos da ciência dos polímeros**. Editora Manole Ltda, 2007, 288 p.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Effect of transglutaminase induced crosslinking on the properties of starch/gelatin films. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 13, p. 15–19, 1 set. 2017.

AL-HASSAN, A. A.; NORZIAH, M. H. Starch–gelatin edible films: Water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizers. **Food Hydrocolloids**, v. 26, n. 1, p. 108–117, 1 jan. 2012.

ALI, M. S. et al. Mucoadhesive microparticulate drug delivery system of curcumin against *Helicobacter pylori* infection: Design, development and optimization. **Journal of advanced pharmaceutical technology & research**, v. 5, n. 1, p. 48, 2014.

ALMEIDA, A. C. S.; FRANCO, E. A. N.; PEIXOTO, F. M.; PESSANHA, K. L. F.; MELO, N. R. Aplicação de nanotecnologia em embalagens de alimentos. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. spe, p. 89-97, 2015.

AMASS, W.; AMASS, A.; TIGHE, B. A review of biodegradable polymers: uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies. **Polymer international**, v. 47, n. 2, p. 89-144, 1998.

American Society for Testing and Materials – ASTM. Standard test method for measure content of paper and paperboard by oven drying– D 664-94. Annual book of ASTM, Philadelphia: ASTM, 1994.

American Society for Testing and Materials – ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting – D 882-95. Annual book of ASTM, Philadelphia: ASTM, 1995.

American Society for Testing and Materials – ASTM. Variability of Water Vapor Transmission Rates of Extruded Polystyrene. ASTM 96-80 (Desiccant Method). Annual book of ASTM, Philadelphia: ASTM, 1989.

ANAND, P. et al. Biological activities of curcumin and its analogues (Congeners) made by man and Mother Nature. **Biochemical Pharmacology**, v. 76, n. 11, p. 1590–1611, 1 dez. 2008.

ANGUMEENAL, A. R.; VENKAPPAYYA, D. An overview of citric acid production. **LWT-Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 367-370, 2013.

APEDA. **Turmeric**. [S.I.], 2005. Disponível em: <<http://agriexchange.apeda.gov.in/Market%20Profile/one/TURMERIC.aspx>>. Acesso em 12 jul. 2017.

ARAUJO, C. A. C.; LEON, L. L. Biological activities of *Curcuma longa* L. **Mem. Inst. Oswaldo Cruz**, Rio de Janeiro, v. 96, n. 5, p. 723-728, July 2001.

ARVANITTOYANNIS, I. et al. Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. **Food Chemistry**, v. 60, n. 4, p. 593–604, 1 dez. 1997.

AVELLA, M. et al. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, n. 3, p. 467–474, 1 dez. 2005.

AVELLA, Maurizio et al. Polymer-Based Nanocomposites for Food Packaging Applications. **Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences**, p. 212-226, 2013.

AVEROUS, L. et al. Properties of thermoplastic blends: Starch-polycaprolactone. **Polymer**, v. 41, n. 11, p. 4157–4167, 1 maio 2000.

AZEREDO, H. M. C. DE; FARIA, J. DE A. F.; AZEREDO, A. M. C. DE. Embalagens ativas para alimentos. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 20, n. 3, p. 337–341, dez. 2000.

AZEREDO, H. M. C. et al. Wheat straw hemicellulose films as affected by citric acid. **Food Hydrocolloids**, v. 50, p. 1–6, 1 ago. 2015.

BAGULEY, R; MCDONALD, C. **Appliance Science: The firm chemistry of gelatin**. 2015. Disponível em: <<https://www.cnet.com/news/appliance-science-the-firm-chemistry-of-gelatin/>>. Acessado dia 12 de novembro de 2018.

BAKRY, N. F.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. Effect of sorbitol at different concentrations on the functional properties of gelatin/carboxymethyl cellulose (CMC)/chitosan composite films. **International Food Research Journal**, v. 24, n. 4, p. 1753, 2017.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 98, p. 348–356, 1 maio 2017.

BENJAKUL, S.; KITTIPHATTANABAWON, P. Gelatin. **Reference Module in Food Science**, 1 jan. 2018.

BERNABÉ-PINEDA, M. et al. Determination of acidity constants of curcumin in aqueous solution and apparent rate constant of its decomposition. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 1091–1097, 1 abr. 2004.

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

BJÖRCK, I. et al. Food properties affecting the digestion and absorption of carbohydrates. **The American journal of clinical nutrition**, v. 59, n. 3, p. 699S-705S, 1994.

BOURTOOM, T. Edible films and coatings: characteristics and properties. **Int. Food Res. J.**, v. 15, p. 237–248, 2008.

BOURTOOM, T.; CHINNAN, M. S. Preparation and properties of rice starch-chitosan blend biodegradable film. **LWT - Food Science and Technology**, v. 41, n. 9, p. 1633–1641, 1 nov. 2008.

BRAND-WILLIAMS; W., CUVELIER; M. E.; BERSET, C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. **Lebensm. Wiss. Technol**, v. 28, p. 25-30, 1995.

CALATAYUD, M.; LÓPEZ-DE-DICASTILLO, C.; LÓPEZ-CARBALLO, G.; VÉLEZ, D.; HERNÁNDEZ MUÑOZ, P.; GAVARA, R. Active films based on cocoa extract with antioxidant, antimicrobial and biological applications. **Food Chemistry**, v. 139(1), p. 51–58, 2013.

CAO, N.; YANG, X.; FU, Y. Effects of various plasticizers on mechanical and water vapor barrier properties of gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 23, n. 3, p. 729–735, 1 maio 2009.

CARVALHO, W. et al. Aditivos alimentares produzidos por via fermentativa parte I: ácidos orgânicos. **Revista Analytica**, v. 18, p. 70-76, 2005.

CECILIO FILHO, A. B. et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 171–177, mar. 2000.

CECÍLIO FILHO, A. B. et al. Época e densidade de plantio na produção de cúrcuma. **Ciência Rural**, v. 34, n. 4, p. 1021–1026, ago. 2004.

CHASSAGNEZ, A. L. M.; CORREA, N. C. F.; MEIRELES, M. A. A. Extração de oleoresina de cúrcuma (*curcuma longa l*) com CO<sup>2</sup> supercrítico. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** Campinas, v. 17, n. 4, p. 399-404, Dec. 1997.

CIRIMINNA, R. et al. Citric acid: emerging applications of key biotechnology industrial product. **Chemistry Central Journal**, v. 11, n. 1, p. 22, 2017.

DA SILVA JUNQUEIRA, M. et al. Efeito de embalagens ativas no escurecimento enzimático de batatas (*Solanum tuberosum*) fatiadas e minimamente processadas. **Semina: Ciências Agrárias**, v. 30, n. 3, 2009.

DAMODARAN, S.; PARKIN, K. L.; FENNEMA, O. R. (4th ed.). **Fennema's food chemistry**. CRC press, 2007.

DENARDIN, C. C.; DA SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, n. 3, 2009.

DENG, L. et al. Characterization of gelatin/zein films fabricated by electrospinning vs solvent casting. **Food Hydrocolloids**, v. 74, p. 324–332, 1 jan. 2018.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous optimization of several response variables. **Journal of Quality Technology**, v. 12, p. 214-219, 1980.

DICKINSON, E. Stability and rheological implications of electrostatic milk protein - Polysaccharide interactions. **Trends in Food Science and Technology**, v. 9, n. 10, p. 347–354, 1 out. 1998.

DUFRESNE, A.; DUPEYRE, D.; VIGNON, M. R. Cellulose microfibrils from potato tuber cells: processing and characterization of starch–cellulose microfibril composites. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 76, n. 14, p. 2080–2092, 2000.

ESWARANANDAM, S.; HETTIARACHCHY, N. S.; JOHNSON, M. G. Antimicrobial activity of citric, lactic, malic, or tartaric acids and nisin-incorporated soy protein film against *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* O157: H7, and *Salmonella gaminara*. **Journal of Food Science**, v. 69, n. 3, 2004.

ETXABIDE, A. et al. Effect of cross-linking in surface properties and antioxidant activity of gelatin films incorporated with a curcumin derivative. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 168–175, 1 maio 2017.

FABRA, M. J. et al. Antiviral and antioxidant properties of active alginate edible films containing phenolic extracts. **Food Hydrocolloids**, 23 fev. 2018.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57–64, 2015.

FAKHOURY, F. M. et al. Edible films made from blends of manioc starch and gelatin – Influence of different types of plasticizer and different levels of macromolecules on their properties. **LWT - Food Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 149–154, 1 nov. 2012.

FANG, J. et al. The preparation and characterization of a series of chemically modified potato starches. **Carbohydrate Polymers**, v. 47, n. 3, p. 245–252, 15 fev. 2002.

FLORES, S. et al. Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate. **Food Research International**, v. 40, n. 2, p. 257–265, 1 mar. 2007.

FREUND, P. R.; WASHAM, C. J.; MAGGION, M. Natural color for use in foods. **Cereal Foods World**, v. 33, n. 7, p. 553-559, 1988.

GARAVAND, F. et al. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 104, p. 687-707, 2017.

GARCIA, Maria A.; MARTINO, Miriam N.; ZARITZKY, Noemi E. Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. **Starch-Stärke**, v. 52, n. 4, p. 118-124, 2000.

GARCIA, Maria Pilar Montero et al. **Edible Films and Coatings: Fundamentals and Applications**. CRC Press, 2016, 616 p.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Improving the barrier and mechanical properties of corn starch-based edible films: Effect of citric acid and carboxymethyl cellulose. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 1, p. 229–235, 1 jan. 2011.

GIMÉNEZ, B.; MORENO, S., LÓPEZ-CABALLERO; M. E., MONTERO, P.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. Antioxidant properties of green tea extract incorporated to fish gelatin films after simulated gastrointestinal enzymatic digestion. **LWT - Food Science and Technology**, v. 53(2), p. 445–451, 2013.

GOEL, A.; KUNNUMAKKARA, A. B.; AGGARWAL, B. B. Curcumin as “Curecumin”: From kitchen to clinic. **Biochemical Pharmacology**, v. 75, n. 4, p. 787–809, 15 fev. 2008.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. et al. Fish gelatin: a renewable material for developing active biodegradable films. **Trends in Food Science & Technology**, v. 20, n. 1, p. 3–16, 1 jan. 2009.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. Water and glycerol as plasticers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. **Journal of Food Science**, v. 53, n. 1, p. 206-211, 1992.

GOVINDARAJAN, V.S. Turmeric - chemistry, technology and quality. **CRC Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 12, n. 3, p. 199-301, 1980.

GUILBERT, S.; GONTARD, N.; CUQ, B. Technology and applications of edible protective films. **Packaging Technology and Science**, v. 8, n. 6, p. 339-346, 1995.

HANANI, Z. A. N. Gelatin. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 191-195, 1 jan. 2016.

HANANI, Z. N.; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International journal of biological macromolecules**, v. 71, p. 94-102, 2014.

HENRIQUE, C. M.; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S. B. S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, Campinas, v. 28, n. 1, p. 231-240, 2008.

HERTWIG, I.F. von. **Plantas aromáticas e medicinais**. São Paulo: Icone, 1986. Curcuma: p. 254-65.

HOWELER, R.; LUTALADIO, N.; THOMAS, G. **Save and grow: cassava. A guide to sustainable production intensification**. 129 p. FAO, 2013.

HRAŠ, A. R. et al. Comparison of antioxidative and synergistic effects of rosemary extract with  $\alpha$ -tocopherol, ascorbyl palmitate and citric acid in sunflower oil. **Food Chemistry**, v. 71, n. 2, p. 229-233, 1 nov. 2000.

HUNTERLAB. **Measurement Methods**, 2012. Disponível em: <<https://www.hunterlab.com/measurement-methods.html>>. Acesso em : 30 ago. 2017.

HUSSAIN, Z. et al. Exploring recent developments to improve antioxidant, anti-inflammatory and antimicrobial efficacy of curcumin: A review of new trends and

future perspectives. **Materials Science and Engineering: C**, v. 77, p. 1316–1326, 1 ago. 2017.

IBGE. **SIDRA, Banco de tabelas estatísticas**. [S.I.], 1995. Disponível em: <<https://sidra.ibge.gov.br/Tabela/523>>. Acesso em 12 jul. 2017.

IN, Ye-Won et al. Antimicrobial activities of acetic acid, citric acid and lactic acid against *Shigella* species. **Journal of Food Safety**, v. 33, n. 1, p. 79-85, 2013.

INDIRA PRIYADARSINI. Chemical and structural features influencing the biological activity of curcumin. **Current pharmaceutical design**, v. 19, n. 11, p. 2093-2100, 2013.

JARAMILLO, C. M. et al. Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films. **Carbohydrate polymers**, v. 151, p. 150-159, 2016.

JANSSON, A.; THUVANDER, F. Influence of thickness on the mechanical properties for starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 56, n. 4, p. 499–503, jul. 2004.

JONGJAREONRAK, A. et al. Characterization of edible films from skin gelatin of brownstripe red snapper and bigeye snapper. **Food Hydrocolloids**, v. 20, n. 4, p. 492-501, 2006.

KALAYCIOĞLU, Z. et al. Antimicrobial and physical properties of chitosan films incorporated with turmeric extract. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 101, p. 882–888, 1 ago. 2017.

KCHAOU, H. et al. Enhancement of structural, functional and antioxidant properties of fish gelatin films using Maillard reactions. **Food Hydrocolloids**, v. 83, p. 326–339, 1 out. 2018.

KEENAN, T. R. Gelatin. **Polymer Science: A Comprehensive Reference**, p. 237–247, 1 jan. 2012.

KIUCHI, F. et al. Nematocidal activity of turmeric: synergistic action of curcuminoids. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 41, n. 9, p. 1640-1643, 1993.

KOLEV, Tsonko M. et al. DFT and experimental studies of the structure and vibrational spectra of curcumin. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 102, n. 6, p. 1069-1079, 2005.

KUMARI, M. et al. Development and structural characterization of edible films for improving fruit quality. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 12, p. 42–50, 1 jun. 2017.

LEHNINGER, A. L.; NELSON, K. Y. **Princípios de Bioquímica**. 4. ed. São Paulo: Sarvier, 2006. P 245-247, 529-530.

LI, L. et al. Development and characterization of irradiated-corn-starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 194, p. 395–400, 15 ago. 2018.

LIU, Y.; CAI, Y.; JIANG, X.; WU, J.; LE, X. Molecular interactions, characterization and antimicrobial activity of curcumin–chitosan blend films. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 564–572, 2016.

LÓPEZ-CÓRDOBA, A. et al. Cassava starch films containing rosemary nanoparticles produced by solvent displacement method. **Food Hydrocolloids**, v. 71, p. 26–34, 1 out. 2017.

LUCHESE, C. L.; SPADA, J. C.; TESSARO, I. C. Starch content affects physicochemical properties of corn and cassava starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 109, p. 619–626, 15 dez. 2017.

MA, Q.; REN, Y.; WANG, L. Investigation of antioxidant activity and release kinetics of curcumin from tara gum/ polyvinyl alcohol active film. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 286–292, 1 set. 2017.

MA, X. et al. Properties of biodegradable citric acid-modified granular starch/thermoplastic pea starch composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 75, n. 1, p. 1–8, 5 jan. 2009.

MAIA, N.B.; BOVI, O.A.; DUARTE, F.R.; SORIA L. G.; ALMEIDA, J. R. Influência de tipos de rizomas de multiplicação no crescimento de *Curcuma longa* L. (Cúrcuma). **Bragantia**, Campinas, v. 54, n. 1, p. 33- 37, 1995.

MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. **Journal of Food Engineering**, v. 75, n. 4, p. 453–460, 1 ago. 2006.

MANIGLIA, B. C. et al. Bioactive films based on babassu mesocarp flour and starch. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 383–391, 1 set. 2017.

MANIGLIA, B. C. et al. Development of bioactive edible film from turmeric dye solvent extraction residue. **LWT-Food Science and Technology**, v. 56, n. 2, p. 269-277, 2014.

MANIGLIA, B. C. et al. Which plasticizer is suitable for films based on babassu starch isolated by different methods? **Food Hydrocolloids**, v. 89, p. 143–152, 1 abr. 2019.

MANIGLIA, B. C., DE PAULA, R. L., DOMINGOS, J. R., & TAPIA-BLÁCIDO, D. R. Turmeric dye extraction residue for use in bioactive film production: Optimization of turmeric film plasticized with glycerol. **LWT - Food Science and Technology**, v. 64(2), p. 1187–1195, 2015.

MANIGLIA, Bianca Chieregato. **Elaboração de filmes biodegradáveis a partir do resíduo da extração do pigmento de Cúrcuma**. 2012. Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo.

MANI-LÓPEZ, E.; GARCÍA, H. S.; LÓPEZ-MALO, A. Organic acids as antimicrobials to control Salmonella in meat and poultry products. **Food Research International**, v. 45, n. 2, p. 713–721, 1 mar. 2012.

MANNERS, D. J. Recent developments in our understanding of amylopectin structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 11, n. 2, p. 87–112, 1 jan. 1989.

MANOLOVA, Y. et al. The effect of the water on the curcumin tautomerism: A quantitative approach. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 132, p. 815–820, 11 nov. 2014.

MANTOVAN, J. et al. Use of microbial levan in edible films based on cassava starch. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 31–36, 1 dez. 2018.

MANZAN, A. C. C. M. et al. Extraction of essential oil and pigments from *Curcuma longa* [L.] by steam distillation and extraction with volatile solvents. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 51, n. 23, p. 6802-6807, 2003.

MARGOLIN, W. FtsZ and the division of prokaryotic cells and organelles. **Nature reviews Molecular cell biology**, v. 6, n. 11, p. 862, 2005.

MARTINS, J. T.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. Influence of -tocopherol on physicochemical properties of chitosan and based films. **Food Hydrocolloids**, v. 27, p. 220 –e 227, 2012.

MARTUCCI, J. F.; GENDE, L. B.; NEIRA, L. M.; RUSECKAITE, R. A. Oregano and lavender essential oils as antioxidant and antimicrobial additives of biogenic gelatin films. **Industrial Crops and Products**, v. 71, p. 205–213, 2015.

MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of food science**, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.

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.

MILES, M. J. et al. The roles of amylose and amylopectin in the gelation and retrogradation of starch. **Carbohydrate Research**, v. 135, n. 2, p. 271–281, 15 jan. 1985.

MILLER, K. S., KROCHTA, J. M. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. **Food Science and Technology**, v. 8, n. 7, p. 228-237, Jul., 1997.

MONIER-WILLIAMS, M. A **Sanskrit-English Dictionary**, Motilal Banarsidass Publishers Pvt, New Delhi, 1997.

MORENO, O. et al. Influence of starch oxidation on the functionality of starch-gelatin based active films. **Carbohydrate Polymers**, v. 178, p. 147–158, 15 dez. 2017.

MORENO, O.; ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Effect of the incorporation of antimicrobial/antioxidant proteins on the properties of potato starch films. **Carbohydrate Polymers**, v. 133, p. 353–364, 20 nov. 2015.

MUSSO, Y. S.; SALGADO, P. R.; MAURI, A. N. Smart edible films based on gelatin and curcumin. **Food Hydrocolloids**, v. 66, p. 8–15, 1 maio 2017.

NAGARAJAN, M. et al. Characteristics of bio-nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with hydrophilic and hydrophobic nanoclays. **Journal of Food Engineering**, v. 143, p. 195–204, 1 dez. 2014.

NALLASAMY, P.; MOHAN, S. Vibrational spectra of cis-1, 4-polyisoprene. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 29, n. 1; PART A, p. 17-26, 2004.

NELSON, D. L.; COX, Michael M. (4<sup>th</sup>ed.). **Lehninger princípios de bioquímica**. SARVIER, 2006.

NIKOLAUS, B. E.; WAYMAN, B. E.; ENCINAS, E. The bactericidal effect of citric acid and sodium hypochlorite on anaerobic bacteria. **J Endod**, v. 14, n. 1, p. 31–34, 1 jan. 1988.

NILSUWAN, K.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Properties and antioxidative activity of fish gelatin-based film incorporated with epigallocatechin gallate. **Food Hydrocolloids**, v. 80, p. 212–221, 1 jul. 2018.

NUNES, Y. L. Preparação e caracterização de bioblendas poliméricas a partir de gelatina bovina e de tilápia com amido de milho. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Dissertação de mestrado.

NUR HANANI, Z. A. et al. Development and characterization of biodegradable composite films based on gelatin derived from beef, pork and fish sources. **Foods**, v. 2, n. 1, p. 1-17, 2013.

NUR HANANI, Z. A.; ROOS, Y. H.; KERRY, J. P. Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 71, p. 94–102, 2014.

OLSSON, E. et al. The effect of pH on hydrolysis, cross-linking and barrier properties of starch barriers containing citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 98, n. 2, p. 1505–1513, 6 nov. 2013.

PANCHAROEN, O.; PRAWAT, U.; TUNTIWACHWUTTIKUL, P. Phytochemistry of the zingiberaceae. **Studies in Natural Products Chemistry**, v. 23, p. 797–865, 2000.

PAPAGIANNI, M. Advances in citric acid fermentation by *Aspergillus niger*: biochemical aspects, membrane transport and modeling. **Biotechnology advances**, v. 25, n. 3, p. 244-263, 2007.

PÉREZ, L. M.; PICCIRILLI, G. N.; DELORENZI, N. J.; VERDINI, R. A. Effect of different combinations of glycerol and/or trehalose on physical and structural properties of whey protein concentrate-based edible films. **Food Hydrocolloids**, v. 56, p. 352–359, 2016.

PIÑEROS-HERNANDEZ, D.; MEDINA-JARAMILLO, C.; LÓPEZ-CÓRDOBA, A.; GOYANES, S. Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. **Food Hydrocolloids**, v. 63, p. 488–495, 2017.

PODSHIVALOV, A. et al. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: Correlation between morphology and physical properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 1162–1172, 10 fev. 2017.

PRASAD, S.; GUPTA, S. C. TYAGI; A. K. AGGARWAL, B. B. Curcumin, a component of golden spice: from bedside to bench and back. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 6, p. 1053–1064, 2014.

RAI, D. et al. Curcumin inhibits FtsZ assembly: an attractive mechanism for its antibacterial activity. **Biochemical Journal**, v. 410, n. 1, p. 147-155, 2008.

RAMÍREZ, C. et al. Study of contact angle, wettability and water vapor permeability in carboxymethylcellulose (CMC) based film with murta leaves (*Ugni molinae* Turcz) extract. **Journal of Food Engineering**, v. 109, n. 3, p. 424–429, 1 abr. 2012.

RAMIREZ, D. O. S. et al. Wool keratin film plasticized by citric acid for food packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 12, p. 100–106, 1 jun. 2017.

RAVINDRAN, P.N. **Turmeric—the golden spice of life. Turmeric: The genus Curcuma**. Taylor and Francis Group, p. 1–14, 2006.

REDDY, N.; YANG, Y. Citric acid cross-linking of starch films. **Food Chemistry**, v. 118, n. 3, p. 702–711, 2010.

RIVERO, S.; GARCÍA, M. A.; PINOTTI, A. Correlations between structural, barrier, thermal and mechanical properties of plasticized gelatin films. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 11, n. 2, p. 369–375, 1 abr. 2010.

RUFINO, M. S. M; ALVES, R. E.; BRITO, E. S.; MORAIS, S. M.; SAMPAIO, C. G.; PÉREZ-JIMÉNEZ, J.; SAURA-CALIXTO, F. D. Metodologia Científica: Determinação da Atividade Antioxidante Total em Frutas pela Captura do Radical Livre ABST<sup>+</sup>. Comunicado técnico *on line*. EMBRAPA, ISSN 1679-6535, Fortaleza, CE, 2007.

SANTOS, A. B.; OLIVEIRA, S. P. Utilização do açafrão (*Curcuma longa* L.) como corante natural para alimentos. **Boletim da SBTA**, Campinas, v.2, n. 25, p. 90, 1991.

SCARTEZZINI, P.; SPERONI, E. Review on some plants of Indian traditional medicine with antioxidant activity. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 71, n. 1 e 2, p. 23-43, jul. 2000.

SEGTNAN, V. et al. Rapid assessment of physico-chemical properties of gelatine using near infrared spectroscopy. **Food Hydrocolloids**, v. 17, n. 5, p. 585–592, 1 set. 2003.

SELIGRA, P. G. et al. Biodegradable and non-retrogradable eco-films based on starch-glycerol with citric acid as crosslinking agent. **Carbohydrate Polymers**, v. 138, p. 66–74, 15 mar. 2016.

SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J. K. V.; JEON, Y.-J. Food applications of chitin and chitosans. **Trends in Food Science & Technology**, v. 10, n. 2, p. 37–51, 1 fev. 1999.

SHI, R. et al. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, v. 74, n. 4, p. 763–770, 21 nov. 2008.

SHUJUN, W.; JINGLIN, Y.; WENYUAN, G. Use of X-ray diffractometry for identification of different Fritillaria traditional Chinese medicine. **Trends Applied Sci. Res**, v. 1, p. 334-340, 2006.

SIGMA-ALDRICH. **IR Spectrum Table & Chart**. <<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/biology/ir-spectrum-table.html>>. Acesso em 2. dez. 2018.

SILVA, A. C. DA et al. Impact of curcumin nanoformulation on its antimicrobial activity. **Trends in Food Science & Technology**, v. 72, p. 74–82, 1 fev. 2018.

SINGER APLEVICZ, K.; DEMIATE, I. M. Caracterização de amidos de mandioca nativos e modificados e utilização em produtos panificados. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 27, n. 3, 2007.

SINTHUSAMRAN, S. et al. Characteristics and properties of gelatin from seabass (*Lates calcarifer*) swim bladder: impact of extraction temperatures. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 2, p. 315-325, 2018.

SIRIRUGSA, P.; LARSEN, K.; MAKNOI, C. The genus *Curcuma* L.(zingiberaceae): distribution and classification with reference to species diversity in Thailand. **Gardens' Bulletin Singapore**, v. 59, p. 203-320, 2007.

SIVIERO, A. et al. Curcumin, a golden spice with a low bioavailability. **Journal of Herbal Medicine**, v. 5, n. 2, p. 57–70, 1 jun. 2015.

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. 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.

SOCRATES, G. **Infrared Characteristic Group Frequencies: tables and charts**. John Wiley & Sons, 1994.

STEINBÜCHEL, A.; RHEE, S. K. **Polysaccharides and polyamides in the food industry: properties, production, and patents**. Wiley-VCH Verlag GmbH & CO. KGaA, v.1, 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.

SUDERMAN, N.; ISA, M. I. N.; SARBON, N. M. The effect of plasticizers on the functional properties of biodegradable gelatin-based film: A review. **Food Bioscience**, v. 24, p. 111–119, 1 ago. 2018.

SUETH-SANTIAGO, V. et al. Curcumina, o pó dourado do açafrão-da-terra: introspecções sobre química e atividades biológicas. **Química Nova**, v. 38, n. 4, p. 538-552, 2015.

SUPPAKUL, P.; BOONLERT, R.; BUAPHET, W.; SONKAEW, P.; LUCKANATINVONG, V. Efficacy of superior antioxidant Indian gooseberry extract-incorporated edible Indian gooseberry puree/methylcellulose composite films on enhancing the shelf life of roasted cashew nut. **Food Control**, v. 69, p. 51–60, 2016.

TAPIA-BLÁCIDO, D. R.; SOBRAL, P. J. D. A.; MENEGALLI, F. C. Effect of drying conditions and plasticizer type on some physical and mechanical properties of amaranth flour films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 392–400, 1 mar. 2013.

TESTER, R. F.; KARKALAS, J.; QI, X. Starch—composition, fine structure and architecture. **Journal of cereal Science**, v. 39, n. 2, p. 151-165, 2004.

TILLET, G.; BOUTEVIN, B.; AMEDURI, B. Chemical reactions of polymer crosslinking and post-crosslinking at room and medium temperature. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 36, n. 2, p. 191–217, 1 fev. 2011.

TOLEDO, E. M. **Estudo das propriedades estruturais da curcumina no vácuo usando dinâmica molecular de Car-Parrinello**, 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Goiás, Anápolis.

TONGDEESOONTORN, W. et al. Mechanical and physical properties of cassava starch-gelatin composite films. **International Journal of Polymeric Materials**, v. 61, n. 10, p. 778-792, 2012.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. Physico-chemical properties, morphology and antioxidant activity of film from fish skin gelatin incorporated with root essential oils. **Journal of Food Engineering**, v. 117, n. 3, p. 350–360, 1 ago. 2013.

TONUKARI, N. J. Cassava and the future of starch. **Electronic journal of biotechnology**, v. 7, n. 1, p. 5-8, 2004.

URANGA, J. et al. Cross-linking of fish gelatins to develop sustainable films with enhanced properties. **European Polymer Journal**, v. 78, p. 82–90, 1 maio 2016.

VAN SOEST, J. J. G.; VLIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology**, v. 15, n. 6, p. 208–213, 1 jun. 1997.

VANDENBERGHE, L. P. S. et al. Production and Application of Citric Acid. In: **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. [s.l.]Elsevier, 2017. p. 557–575.

VIASAN, A. C.; NIRMALAMENON, A.; MADHUSUDHANA RAO, J.; NARAYANAN, C. S.; MATHEWS, A. G. Chemical analysis os some cultivars of *Curcuma longa* Linn. **Journal of Food Science**, v. 26, n. 5, p.293 – 295, 1989.

VIUDA-MARTOS, M. et al. In vitro antioxidant and antibacterial activities of essential oils obtained from Egyptian aromatic plants. **Food Control**, v. 22, n. 11, p. 1715–1722, 1 nov. 2011.

WANG, J. et al. Sulfated modification, characterization and structure-antioxidant relationships of *Artemisia sphaerocephala* polysaccharides. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 4, p. 897–905, 23 jul. 2010.

WANG, K.; HENRY, R. J.; GILBERT, R. G. Causal relations among starch biosynthesis, structure, and properties. **Springer Science Reviews**, v. 2, n. 1-2, p. 15-33, 2014.

WANG, L. Z. et al. Assessment of film-forming potential and properties of protein and polysaccharide-based biopolymer films. **International journal of food science & technology**, v. 42, n. 9, p. 1128-1138, 2007.

WANG, W. et al. Performance of high amylose starch-composited gelatin films influenced by gelatinization and concentration. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 94, p. 258–265, 1 jan. 2017.

WARREN, F. J.; GIDLEY, M. J.; FLANAGAN, B. M. Infrared spectroscopy as a tool to characterise starch ordered structure—a joint FTIR–ATR, NMR, XRD and DSC study. **Carbohydrate Polymers**, v. 139, p. 35–42, 30 mar. 2016.

XU, X.Y.; KIM, K.M.; HANNA, M.A.; NAG, D. Chitosan-starch composite film: preparation and characterization. **Industrial Crops and Products an International Journal**, v. 21, p. 85-192, 2005.

YANG, H.; WEN, X. L., GUO; S. g.; CHEN, M. t.; JIANG, A. m.; LAI, L. S. Physical, antioxidant and structural characterization of blend films based on hsian-tsau gum (HG) and casein (CAS). **Carbohydrate Polymers**, v. 134, p. 222–229, 2015.

ZHANG, N.; LIU, H.; YU, L.; LIU, X.;ZHANG, L.; CHEN, L.; SHANKS, R. Developing gelatin–starch blends for use as capsule materials. **Carbohydrate Polymers**, v. 92, p. 455–461, 2013.

ZHONG, Q.; XIA, W. Physicochemical properties of edible and preservative films from chitosan/cassava starch/gelatin blend plasticized with glycerol. **Food Technology and Biotechnology**, v. 46, n. 3, p. 262-269, 2008.