



PROPRIEDADES DE EMBALAGEM ATIVA DE TPS/PBAT COM INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA MODIFICADA

N. Mücke¹, T.B.V.d Silva², F.Yamashita³, M.A.Shirai⁴, A.K.Genena¹, F.V.Leimann²

1-Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus Medianeira, Avenida Brasil, 4232, CEP 85884-000 – Medianeira – PR – Brasil, Telefone: (45) 3240- 8159 – e-mail:(naiaramucke@hotmail.com)

2- Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos (PPGTA) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná-Campus Campo Mourão, Via Rosalina Maria Dos Santos, 1233, CEP 87301-899, Campo Mourão, Paraná, Brasil, Telefone: (44) 3518-1524.

3- Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Estadual de Londrina (UEL), Rod. Celso Garcia Cid (PR 445), Km 380, Caixa Postal: 10.011, CEP: 86057-970, Londrina, PR, Brasil, (43) 3371-4565.

4- Departamento de Alimentos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina (UTFPR-LD), Avenida dos Pioneiros, 3131, CEP: 86036-370, Londrina, PR, Brasil, (43) 3315 6103,

RESUMO – Nesse estudo filmes compostos por TPS (amido termoplástico) e PBAT (poli(butileno adipato-*co*-tereftalato)), adicionados de WSC (curcumina solúvel em água, formulações NC (sem adição de WSC), 0,05% - NC1 e 0,5% - NC2, % de WSC em relação à massa total de formulação) foram produzidos por extrusão reativa e caracterizados para avaliar o efeito da presença de WSC. A resistência à tração não diferiu estatisticamente ($p > 0,05$) em função da adição de WSC. Contudo, para a formulação com menor concentração de curcumina houve uma redução na elongação quando comparado ao controle, em contrapartida a formulação com maior concentração de curcumina resultou em filmes com maior elongação e menor módulo de Young. A formulação com maior concentração de curcumina exibiu morfologia (MEV) mais compacta e menor cristalinidade (DRX) que as demais formulações.

ABSTRACT – In this work films composed by TPS (thermoplastic starch) and PBAT (poly(butylene adipate-*co*-terephthalate)) added with WSC (water-soluble curcumin, NC formulations (without WSC), 0.05% - NC1 and 0.5% - NC2, % of WSC in relation to the total formulation weight) were produced by reactive extrusion and characterized to evaluate the effect of WSC presence. The tensile strength did not differ statistically ($p > 0.05$) due to WSC addition. However, for the formulation with lower curcumin concentrations there was a reduction in elongation when compared to control, in contrast the formulation with the highest concentration of curcumin resulted in films with greater elongation and smaller Young's modulus. The formulation with the highest concentration of curcumin exhibited a more compact morphology (MEV) and less crystallinity (XRD) than other formulations.

PALAVRAS-CHAVE: extrusão reativa; blendas poliméricas; biopolímeros; compatibilização.

KEYWORDS: reactive extrusion; polymer blends; biopolymers; compatibilization.

1. INTRODUÇÃO

27 A 29 DE OUTUBRO DE 2020



ON LINE

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

Inovação com sustentabilidade

Muitos produtos alimentícios podem sofrer deterioração durante o transporte e armazenamento devido a reações oxidativas que causam sabores rançosos, perda de nutrientes e descoloração (Roman et al., 2015). A embalagem ativa é uma estratégia inovadora na prevenção da oxidação lipídica (Tian et al., 2013), cuja principal vantagem é de poder fornecer liberação prolongada de antioxidantes durante o armazenamento (Gómez-Estaca et al., 2014). As embalagens ativas, têm sido produzidas utilizando diferentes materiais poliméricos. O amido é uma matéria-prima de baixo custo, de disponibilidade anual, extraída de uma ampla variedade de plantas, e pode ser plastificado para termoplásticos produzindo o amido (TPS) permitindo assim o processamento por fusão (Chen; Evans, 2005). Outro polímero biodegradável que vem despertando grande interesse é o poli(butileno adipato-*co*-tereftalato) (PBAT), que é um copoliéster alifático/aromático completamente biodegradável, derivado do petróleo (Shahlari, 2012). Juntamente com o TPS, o PBAT é uma opção para preparação de embalagens ativas, visando reduzir custos. Devido a hidrofiliabilidade do amido e a hidrofobicidade do PBAT, o desafio em seu uso combinado é a fraca adesão interfacial entre eles. Para melhorar a adesão interfacial deficiente entre os dois componentes, têm sido utilizados compatibilizadores, sendo o ácido cítrico o mais empregado (Olivato et al., 2012).

Para a produção de embalagens ativas diversos compostos com atividade antioxidante conhecida já foram incorporados a materiais poliméricos. A curcumina é um composto fitoquímico de cor amarelo-alaranjada extraída do rizoma do açafrão (*Curcuma longa* L.), e apresenta inúmeras propriedades terapêuticas e medicinais, tais como, atividade antioxidante, antiprotzoário, atividades anti-tumorais e anti-inflamatórias (Aggarwal; Harikumar, 2009; Tuba; Ilhami, 2008). Devido ao seu caráter hidrofóbico em seu estado natural, a encapsulação da curcumina em matrizes poliméricas hidrofílicas vem sendo reportada na literatura, podendo sua aplicação ser estendida a meios que não permitiam sua ação, aproveitando-se sua função de corante, bem como, de composto bioativo (Almeida et al., 2018). Campos et al. (2019) aplicou curcumina purificada (na sua forma hidrofóbica) em filmes de TPS/PBAT produzidos por extrusão reativa seguida de sopro, obtendo filmes com atividade antioxidante e antimicrobiana. Os resultados do estudo realizado por Campos et al. (2019) demonstraram que a curcumina, aplicada em sua forma hidrofóbica modificou as propriedades mecânicas, além das características de hidrofiliabilidade dos filmes devido à redução da esterificação do amido e consequente diminuição da compatibilidade entre o TPS e o PBAT. Dessa forma a utilização de curcumina solúvel em água, modificada por encapsulação, disponível comercialmente pode ser uma alternativa para tal problema.

Diante deste contexto, esse trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da adição de curcumina encapsulada (sua forma solúvel em água, WSC, que possui menor custo do que a curcumina purificada possibilitando viabilidade comercial) nas propriedades de filmes de TPS/PBAT produzidos por extrusão reativa.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

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

2.2 Métodos

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

REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



www.officeeventos.com.br

Propriedades Mecânicas Um texturômetro, modelo TA.TX2 plus com uma célula de carga de 50 kg, foi usado para determinar as propriedades de tração dos filmes (resistência máxima a tração (MPa), módulo de Young (MPa) e alongação na ruptura (%)) (D822-00, ASTM, 2000). Seis amostras de cada formulação foram cortadas no sentido longitudinal para um comprimento de 50 mm e uma largura de 20 mm. A velocidade da cruzeta foi ajustada em 0,8 mm/s, e a distância inicial entre as garras foi igual a 30 mm. Antes do teste, as amostras foram condicionadas a 23 ± 2 °C e umidade relativa de $53 \pm 2\%$ por 48 h.

Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura (Philips, Modelo FEI Quanta 200). Antes do revestimento com uma camada de ouro, as amostras foram armazenadas a 25 °C em um dessecador com CaCl_2 ($\approx 0\%$ RH) por 3 dias. O revestimento foi produzido com um *Sputter Coater* (BAL-TEC SCD 050). Imagens foram obtidas de fratura frágil (ampliação de 800x) e de superfície de filmes (aumento de 800x).

Análise De Difração De Raio-X A cristalinidade das amostras foi avaliada por difração de raio-X. Os difratogramas foram obtidos usando um difratômetro de raio-X (Shimadzu, LabX XRD-6000). A velocidade da varredura foi de $5,9$ ° min^{-1} , utilizando uma variação em 2θ de 2 ° a 60 °. Para tanto, foi usada radiação de cobre $\text{K}\alpha$ ($\lambda = 1,5433$ Å) a 40 kV e 53 mA.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Propriedades Mecânicas

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados das propriedades mecânicas em termos de resistência máxima à tração (MPa), módulo de elasticidade ou de Young (MPa) e alongação na ruptura (%) dos filmes NC (controle, 0% WSC), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC).

Tabela 1. Formulações para a produção dos filmes de TPS/PBAT, com e sem adição de curcumina e propriedades mecânicas dos filmes: NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina)

Amostra	Amido (g)	PBAT (g)	Glicerol (g)	Ácido cítrico (g)	WSC (g)	RT (MPa)	E (%)	MY (MPa)
NC	490	300	210	0,3	-	$5,83^a \pm 0,32$	$187,76^b \pm 42,49$	$37,19^{ab} \pm 3,54$
NC1	490	300	210	0,3	0,5	$6,02^a \pm 0,32$	$72,14^c \pm 3,39$	$37,82^a \pm 0,99$
NC2	490	300	210	0,3	5	$5,87^a \pm 0,47$	$258,69^a \pm 37,05$	$33,47^b \pm 2,94$

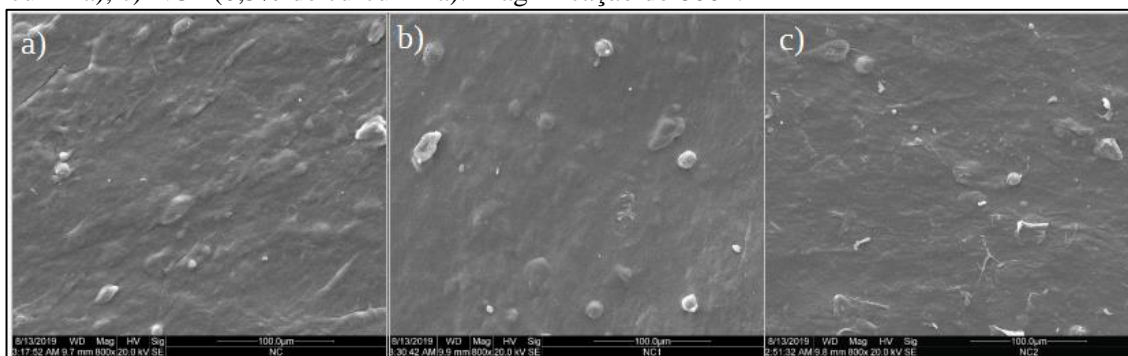
Média \pm desvio padrão (n = 3). Letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa pelo teste de Tukey ($p \leq 0,05$). (RT) - Resistência à tração; (ER) - Elongação na ruptura; (MY) - Modulo de Young. Fonte: Autoria própria.

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

3.2 Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV)

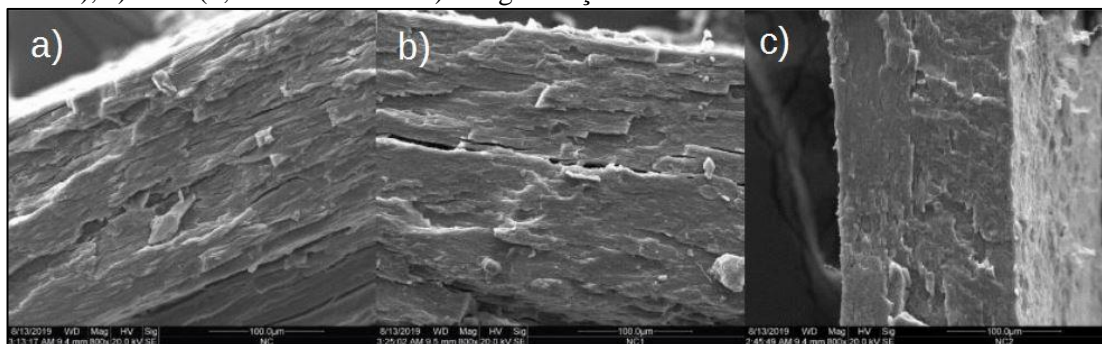
As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da superfície e da fratura dos filmes NC (controle, 0%), NC1 (0,05% de WSC) e NC2 (0,5% de WSC) são apresentadas nas **Figuras 1 e 2**, respectivamente. Nas imagens das superfícies (Figura 2) pode-se observar que a adição de curcumina solúvel em água contribuiu para uma diminuição de grânulos de amido não gelatinizados na superfície dos filmes (Figuras 2b e 2c). Nas imagens das fraturas (Figura 3), não foi observada alteração na microestrutura entre o controle (NC) e a amostra com 0,05% de WSC (NC1), apresentam como se fossem camadas sobrepostas. Já na amostra com maior adição de curcumina (NC2) pode ser observado visualmente que apresentou uma estrutura mais compacta, existe uma compatibilização melhor entre os materiais da formulação principalmente entre o amido termoplástico e o PBAT. Esse resultado indica que mesmo a compatibilização foi alcançada provavelmente em função da presença da WSC na concentração utilizada na formulação NC2.

Figura 1. Imagens de MEV das superfícies dos filmes: a) NC (controle, 0% de curcumina), b) NC1 (0,05% de curcumina), c) NC2 (0,5% de curcumina). Magnificação de 800x.



Fonte: Autoria própria.

Figura 2. Imagens de fratura das superfícies dos filmes: a) NC (controle, 0% de curcumina), b) NC1 (0,05% de curcumina), c) NC2 (0,5% de curcumina). Magnificação de 800x



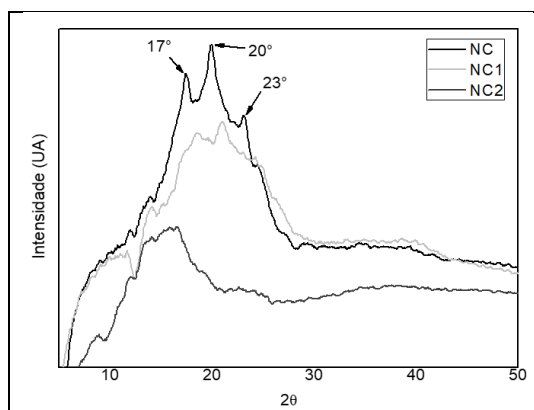
Fonte: Autoria própria.

3.3 Cristalinidade Por Difração De Raio-X

Com o intuito de observar a presença de estruturas cristalinas presentes nas amostras, a análise de difração de raio-X foi realizada. A partir da análise dos difratogramas de raio-X das amostras (**Figura 3**) pode-se observar que a amostra controle (NC) apresentou picos característicos de cristalinidade em $2\theta = 17^\circ$, 20° e 23° . O pico de 20° pode estar relacionado com a cristalização do amido, induzida pelo processamento de extrusão, característico do processo de retrogradação, o que sugere a presença de substâncias cristalinas do tipo V_H (Olivato et al., 2013).

Os picos a 17° e 23° podem ser relacionados com a cristalinidade do PBAT e são similares aos observados por Olivato et al. (2013) e Raquéz et al. (2008) para filmes elaborados a partir de blendas de TPS/PBAT.

Figura 3. Difratomogramas de raio-X dos filmes NC (controle, 0% de curcumina), NC1 (0,05% de curcumina) e NC2 (0,5% de curcumina).



Fonte: A autoria própria.

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

A diminuição na cristalinidade também melhora a compatibilização do material e por consequência resulta em uma maior alongação na ruptura, observada na Tabela 1. Ou seja, o aumento da plastificação melhorou a compatibilidade do material como pode ser visualizado na Figura 3 do MEV.

4. CONCLUSÕES

Os filmes de TPS/PBAT controle (sem adição de curcumina), com incorporação de curcumina solúvel em água a 0,05% (menor concentração de curcumina) e a 0,5% (maior concentração de curcumina) apresentaram características de resistência à tração similares, contudo nos resultados de alongação na ruptura houve inicialmente uma redução (menor concentração de curcumina) seguida de um aumento significativo (maior concentração de curcumina) em função da adição de WSC. Observou-se nas imagens de MEV uma melhora significativa na compatibilidade entre os componentes do filme para a formulação com maior concentração de curcumina. Além disso, os materiais contendo a WSC apresentaram redução na cristalinidade como observado nos difratogramas de raio-x. Estes resultados indicaram que a curcumina solúvel em água levou a um efeito plasticizante e de compatibilização no material na maior concentração testada. A migração da WSC para óleos comestíveis deve ser investigada em trabalhos futuros, além da atividade antioxidante dos filmes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

27 A 29 DE OUTUBRO DE 2020



ON LINE

7º Simpósio de
Segurança Alimentar

Inovação com sustentabilidade

- Aggarwal, B. B.; Harikumar, K. B. (2009). Potential therapeutic effects of curcumin, the anti-inflammatory agent, against neurodegenerative, cardiovascular, pulmonary, metabolic, autoimmune and neoplastic diseases. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology*, 41(1), 40–59.
- Almeida, M. R.; Rocha, B. A.; Francisco, C. R. L.; Miranda, C. G.; Santos, P. D. F.; Araújo, P. H. H.; Sayer, C.; Leimann, F. V.; Gonçalves, O. H.; Bersani-Amado, C. A. (2018). Evaluation of the in vivo acute anti-inflammatory response of curcumin-loaded nanoparticles. *Food & Function*, 9(1), 440-449.
- Campos, S. S.; Oliveira, A.; Moreira, T. F. M.; Silva, T. B. V.; Silva, M. V.; Pinto, J. A.; Bilck, A. P.; Gonçalves, O. H.; Fernandes, I. P.; Barreiro, M. F.; Yamashita, F.; Valderrama, P.; Shirai, M. A.; Leimann, F. V. (2019). TPCS/PBAT blown extruded films added with curcumin as a technological approach for active packaging materials. *Food Packaging and Shelf Life*, 22, 1-9.
- Chen, B.; Evans, J. R. G. (2005). Thermoplastic starch–clay nanocomposites and their characteristics. *Carbohydrate Polymers*, 61, (4), 455-463.
- Gómez-Estaca, J.; López-de-Dicastillo, C.; Hernández-Munõz, P.; Catalá, R.; Gavara, R. (2014). Advances in antioxidant active food packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 35(1), 42-51.
- Lendvai, L., Apostolov, A., & Karger-Kocsis, J. (2017). Characterization of layered silicate reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate). *Carbohydrate Polymers*, 173, 566–572.
- Olivato, J. B.; Grossmann, M. V. E.; Yamashita, F.; Eiras, D.; Pessan, L. A. (2012). Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion. *Carbohydrate Polymers*, 87(4), 2614–2618.
- Olivato, J. B.; Nobrega, M. M.; Müller, C. M. O.; Shirai, M. A.; Yamashita, F.; Grossmann, M. V. E. (2013). Mixture design applied for the study of the tartaric acid effect on starch/polyester films. *Carbohydrate Polymers*, 92(2), 1705-1710.
- Raquéz, J. M.; Nabar, Y.; Narayan, R.; Dubois, P. (2008). In situ compatibilization of maleated thermoplastic starch/polyester melt-blends by reactive extrusion. *Polymer Engineering & Science*, 48(9), 1747–1754.
- Roman, M. J.; Decker, E. A.; Goddard, J. M. (2015). Performance of Nonmigratory Iron Chelating Active Packaging Materials in Viscous Model Food Systems. *Journal of Food Science*, 80(9), 1965-1973.
- Shahlari, M.; Lee, S. (2012). Mechanical and morphological properties of poly(butylene adipate-co-terephthalate) and poly(lactic acid) blended with organically modified silicate layers. *Polymer Engineering Science*, 52(7), 1420-1428.
- Shi, R., Zhang, Z., Liu, Q., Han, Y., Zhang, L., Chen, D., Tian, W. (2007). Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. *Carbohydrate Polymers*, 69(4), 748–755.
- Tian, F.; Decker, E. A.; Goddard, J. M. (2013). Controlling lipid oxidation of food by active packaging technologies. *Food & Function*, 4(5), 669-668.

REALIZAÇÃO



ORGANIZAÇÃO



www.officeeventos.com.br