Milena Nascimento da Silva

INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA E CRISTAIS DE CURCUMINA EM REVESTIMENTO COMESTÍVEL À BASE DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE (HPMC)

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia de Alimentos.

Orientadora: Prof^a. Dr^a Alcilene

Rodrigues Monteiro Fritz

Coorientador: Prof. Dr. Marco Di

Luccio

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Nascimento da Silva, Milena

Incorporação de curcumina e cristais de curcumina em revestimento comestível à base de hidroxipropilmetilcelulose (hpmc) / Milena Nascimento da Silva ; orientadora, Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz ; coorientador, Marco Di Luccio, Florianópolis, 2018.

77 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, 2018.

Inclui referências.

1. Engenharia de Alimentos. 2. revestimentos comestíveis. 3. curcumina. 4. microcristais de curcumina. I. Fritz, Alcilene Rodrigues Monteiro. II. Di Lucci, Marco. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. IV. Titulo.

Assinaturas

"INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA E CRISTAIS DE CURCUMINA EM REVESTIMENTO COMESTÍVEL À BASE DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE. (HPMC)"

Por

Milena Nascimento da Silva

Dissertação julgada para obtenção do titulo de Mestre em Engenharia Alimentos, área de Concentração de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Profa. Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz.

Calle -

Coorientador

Prof. Dr. Breno Augusto Mattar Carcieft

Banca Examinadora:

Profa. Dra Alctiene Rodrigoes
Modeiro Erita

Prof. Dr. Jose Carlos Curha Petrus

Dr Vinicius Tosati

Florianópolis, 14 de março de 2018.

"INCORPORAÇÃO DE CURCUMINA E CRISTAIS DE CURCUMINA EM REVESTIMENTO COMESTÍVEL À BASE DE HIDROXIPROPILMETILCELULOSE. (HPMC)"

Por

Milena Nascimento da Silva

Dissertação julgada para obtenção do titulo de Mestre em Engenharia Alimentos, área de Concentração de Desenvolvimento de Processos da Indústria de Alimentos, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Profa. Dra. Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz.

Calle -

Coorientador

Prof. Dr. Breno Augusto Mattar Carcieft

Banca Examinadora:

Profa. Dra Alctiene Rodrigoes
Modeiro Erita

Prof. Dr. Jose Carlos Curha Petrus

Dr Vinicius Tosati

Florianópolis, 14 de março de 2018.

Dedico esse trabalho com muito amor aos meus pais, Otaviano e Maria do Socorro e aos meus Irmãos, Miriam e Miguel.

AGRADECIMENTOS

Por trás dessa dissertação tem muitos desafios, dificuldades, descobertas, experiências, provações e em tudo que foi vivido e superado, tem a GRATIDÃO!

Ao Senhor pelo dom da vida, pelo seu amor, pela saúde, por cuidar tanto de mim e guiar meus caminhos, sem ti eu nada não sou.

A minha família, meus pais, Otaviano e Maria do Socorro, aos meus irmãos, Miriam e Miguel, por serem minha base, pela educação, por me ensinarem valores que faz de mim um ser humano melhor, por todo esforço, apoio e incentivo de vocês que sempre fizeram a diferença, Amo vocês!

As minhas duas famílias que o Senhor me presenteou: Grupo de Oração Levitas, Grupo de Oração Universitário GOU, obrigada por serem face de Cristo pra mim, pelas orações, fraternidade, pelo incentivo, por todos os "Vai dar certo", "estamos rezando por você" que me faz sentir que o Senhor está sempre comigo!

A Neidinha pela amizade, incentivo e oração, de coração muito obrigada!

Aos Professores Dr.ª Alcilene Rodrigues Monteiro Fritz e Dr. Marco Di Luccio pela orientação, dedicação e paciência!

A banca composta pelo professor Dr. José Carlos Petrus e Dr. Juliano Tosati pela disponibilidade e contribuições.

As minhas nordestinas Ingrid, Narinha, Aline, que me ajudaram na chegada e adaptação nessa cidade. A Dani, Jaízia, Fabíola, Zélia, Natália, Will, Obrigada de coração pelo apoio e amizade!

As minhas companheiras de graduação que o Senhor me deu a graça de ter na pós-graduação, Zélia e Fabíola, obrigada por serem mais que amigas, por serem verdadeiras irmãs que me ajudam, me incentivam, que dividem comigo minhas tristezas, alegrias, desânimos, obrigada de coração por tudo!

A Dani pelo companheirismo desde a vinda até os dias de hoje, obrigada por dividir comigo momentos de riso, de choro, de alegrias, de vitórias, obrigada por todo incentivo e amizade!

A todos do laboratório PROFI pela ajuda, incentivo, companheirismo, pelos momentos de descontração e troca de conhecimentos, em especial ao Juliano Tosati pela ajuda no início de trabalho, pela troca de conhecimento, muito obrigada!

Aos queridos do meu coração, Betina, Thalles, Laura e Fernanda, vocês me ajudaram muito com ações, mas não tem noção de como o incentivo de vocês no meu dia-a-dia fizeram a diferença! Obrigada pela paciência, amizade, companheirismo, diversão, risos e choros.

A minha colega de estágio de docência e amiga, Mari, obrigada pela paciência, incentivo, obrigada por não cansar de me ajudar em tudo que sempre precisei, você é uma iluminada que Deus botou no meu caminho, obrigada pela amizade

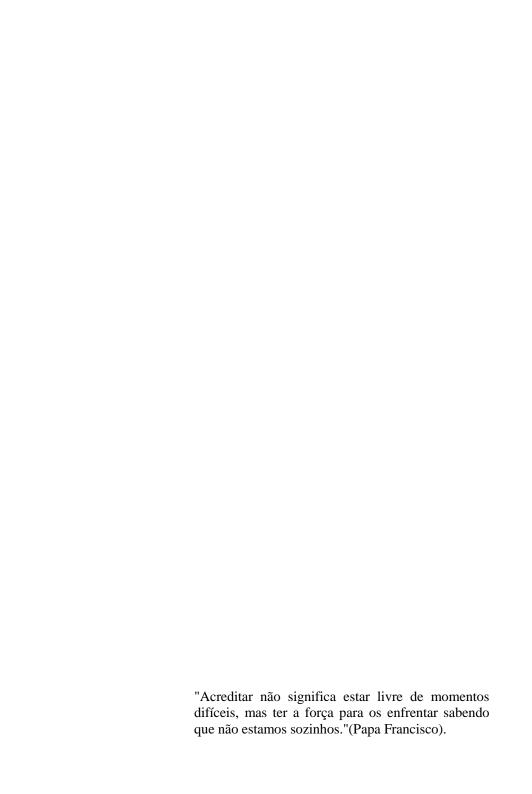
Ao LABSEM, LATESC, ENGEBIO, LCME, CERMAT (na pessoa de Marcelo), POLICOM, e Central de Análises do EQA obrigada pela disponibilidade para as análises e equipamentos para realização desse trabalho.

A Universidade Federal de Santa Catarina e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos.

A Capes, pela concessão da bolsa.

A todos que torcem por mim que me ajudaram de alguma forma!

AGRADECIDA DE CORAÇÃO!



RESUMO

O objetivo do presente trabalho foi a incorporação de curcumina e de microcristais de curcumina em soluções para produção de revestimentos comestíveis à base de (HPMC). Os microcristais de curcumina foram produzidos pela técnica de antissolvente e caracterizados através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia no Infravermelho (FTIR) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). Foram elaboradas três formulações de revestimentos, controle, com incorporação de curcumina e com microcristais de curcumina e caracterizados quanto ao teor de umidade, espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), ângulo de contato, as propriedades mecânicas e térmicas, microestrutura (MEV) e interações entre os componentes dos filmes pela técnica de FTIR. Os revestimentos foram caracterizados quanto suas propriedades mecânicas, de barreiras e térmicas, e aplicado em queijo tipo parmesão. As partículas de curcumina cristalizadas mostraram uma distribuição homogênea do tamanho de partículas quando comparadas as amostras não tratadas e menor temperatura de fusão dos cristais (172 °C) de curcumina do que da curcumina não tratada (175 °C), mas não houveram alterações na estrutura química da curcumina, de acordo com os resultados do FTIR. Não houve variação significativa (p<0,05) da espessura e ângulo de contato dos revestimentos com curcumina tratada e não tratada e sem curcumina. A adição de microcristais diminuiu a permeabilidade ao vapor de água do revestimento. Quanto as propriedades mecânicas, não houve variação no módulo de Young, mostrando que a elasticidade dos revestimentos não foi alterada pela incorporação de curcumina e de microcristais. De acordo com os FTIR houve um deslocamento da banda de absorção dos revestimentos com curcumina demonstrando a interação da curcumina e dos microcritais na matriz polimérica. Após revestidos, os queijos foram analisados quanto a cor na superfície externa, sem mostrar diferenças significativas. A metodologia de antissolvente foi eficaz para modificação da curcumina e incorporar no revestimento a base de HPMC para aplicação em matrizes alimentícias.

Palavras-chave: revestimentos comestíveis, curcumina, microcristais de curcumina.

ABSTRACT

In this work, curcumin and microcrystals of curcumin were incorporated in edible coating based on hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) for coating on food. Microcrystals of curcumin were produced by antisolvent technique and characterized by scanning electron microscopy (SEM), Infrared (FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The coatings were prepared by casting, characterized for their barrier properties, mechanical resistance, morphology, thermal properties, moisture content. After that, applied on Parmesan cheese, Crystallized curcumin particles showed a homogeneous particle size distribution when compared to untreated curcumin samples. Melting temperature of the crystals of curcumin (172 °C) was lower than untreated curcumin (175 °C), but there were no changes in the chemical structure of curcumin, according FTIR results. For the three coatings samples, one without curucina (control), with untreated curcumin and other with microcrystals of curcumin were elaborated. There was no significant difference (p < 0.05) for thickness and contact angle between coatings treated and untreated curcumin content and control. Coating incorporated with microcrystals of curcumin showed lower water vapor permeability. Regarding the mechanical properties, there was no significant variance for young's modulus, showing that the elasticity of the coatings were maintained after incorporation of curcumin and microcrystals of curcumin. According infrared spectra, there was a displacement of the absorption band of curcumin in coatings compared to control coating spectra, without addition of curcumin. Parmesan cheese pieces were wrapped with three coatings. and color on the external and internal surface was measured. No color significant differences were observed for samples, however there was observed difference to curcumin concentration obtained from parmesan cheese surface, after 72 h. Anti-solvent technique was effective to modified curcumin and incorporate in edible coating based on HPMC for application in food matrices.

Keyword: edible coating, curcumin, microcrystal of curcumina.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Rizoma de <i>Curcuma longa L</i>
Figura 2. Estrutura química dos curcuminóides: curcumina, desmetoxicurcumina e bisdesmetoxicurcumina
Figura 3. Estrutura química de Hidroxipropil metilcelulose (HPMC) 31
Figura 4 - Fluxograma para elaboração dos revestimentos comestíveis 37
Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da curcumina e microcristais de curcumina
Figura 6. Termogramas da curcumina e dos microcristais de curcumina
Figura 7. FTIR de curcumina não tratada (NC), e microcristais de curcumina
Figura 8. Imagem dos filmes comestíveis de HPMC, com incorporação de curcumina e microcristais de curcumina
Figura 9.Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos controle (9a e 9b), curcumina não tratada (9c e 9d) e microcristais de curcumina (9e e 9f)
Figura 10. FTIR dos revestimentos controle (c) e com incorporação de curcumina não tratada (NC) e de microcristais de curcumina (MC) 56
Figura 11. Imagens das frações de queijo parmesão após aplicação dos revestimentos comestíveis em 0h, 72 h e 144 h
Figura 12. Teores de curcumina e microcristais de curcumina obtido em queijo parmesão migrada do recobrimento

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição do Rizoma de cúrcuma
Tabela 2. Formulações dos revestimentos comestíveis compostos de HPMC, curcumina não tratada, microcristais de curcumina e lipídios. 38
Tabela 3. Espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade dos revestimentos comestíveis a base de HPMC, curcumina, microcristais de curcumina e lipídeos
Tabela 4. Ângulo de contato dos líquidos padrões nos revestimentos comestíveis
Tabela 5. Energia livre superficial e suas componentes para os revestimentos comestíveis à base de HPMC (C- controle, NC- de curcumina não tratada e MC- microcristais de curcumina) utilizando o modelo de Owens e Wendt
Tabela 6. Propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis: Tensão de ruptura, Deformação, Módulo de Young
Tabela 7. Parâmetros de cor L^* , a^* e b^* dos revestimentos de HPMC (C), HPMC com curcumina não tratada (NC) e HPMC com microcristais de curcumina (MC), e a diferença total de cor entre os revestimentos (ΔE^*)

LISTA DE SÍMBOLOS E UNIDADES

mg - miligrama

g - grama

cm² - centímetros quadrados

W- taxa de ganho de massa de água

L - espessura

m - metro

A - área

m² - metros quadrados

ps - pressão de saturação do vapor de água

aw₁ - atividade de água nas condições externa da cápsula

aw₂ - atividade de água nas condições interna da cápsula

L* - luminosidade

a* - coordenada de cor (vermelho/verde)

b* - coordenada de cor (amarelo/azul)

Δ - delta (variação)

ΔE* - variação global de cor

°C - graus Celsius

NaBr - brometo de sódio

min - minuto

mL - mililitro

h - Hora

s - Segundo

 $\gamma_{\ L}-Energia$ livre superficial total

 $\gamma^{\,d}-$ Energia livre superficial dispersiva (apolar)

γ ^p – Energia livre superficial polar

Pa - Pascal

kPa - Quilopascal

MPa - Megapascal

HPMC - Hidroxipropilmetilcelulose

PVA - Permeabilidade ao Vapor de Água

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

rpm - Rotação Por Minuto

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de

Fourier

PVP- Polivinilpirrolidona

SUMÁRIO

1	INTRODUÇAO	. 23
1.1	OBJETIVO GERAL	
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1	CÚRCUMA E CURCUMINA	
2.2	MICROCRISTAIS	
2.3	FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS	29
2.3.1	Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)	30
Fonte: A	daptado de Dow (2012)	31
2.3.2	Propriedades dos revestimentos	31
2.4	MIGRAÇÃO DE COMPOSTOS ATIVOS	32
2.4.1	Queijo Parmesão	32
3	MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1	MATERIAIS	
	ODOLOGIA	
	paração e caracterização dos microcristais de curcumina	
3.2.2 Ela	boração dos revestimentos comestíveis	36
3.2.3 Car	racterização dos revestimentos	38
3.2.3.1 E	spessura	38
3.2.3.2 U	midade	38
3.2.3.3 Po	ermeabilidade ao vapor de água	39
3.2.3.4 Pi	ropriedades mecânicas	39
3.2.3.5 Â	ngulo de contato e energia livre superficial	39
3.2.3.7 M	licroscopia Eletrônica de Varredura	40
	spectroscopia no infravermelho com transformada de Foun	
	P	
	licação do revestimento em alimento	
3.2.4.1 A	nálise de cor	41

3.2.4.2	Determinação da concentração de curcumina no queijo	42
3.3 AN	IÁLISE ESTATÍSTICA	43
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÃOCARACTERIZAÇÃO DOS MICROCRISTAIS UMINA	DE
	Propriedades térmicas da curcumina e microcrista nina	
	Propriedades morfológicas dos revestim tíveis	
4.1.3	Propriedades dos revestimentos comestíveis	55
4.2.3 P	ropriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis	57
	APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTO EM QU ESÃO	
4.3.1 E	Extração da curcumina do queijo parmesão	61
5 6 8		67

1 INTRODUÇÃO

A cúrcuma é uma raiz muito utilizada como ingrediente culinário e os curcuminóides são seus principais componentes. Por suas propriedades antioxidante e antimicrobiana eles vêm sendo pesquisados como alternativa para substituir aditivos químicos sintéticos em alimentos. Entretanto, sua instabilidade e baixa solubilidade em meio aquoso restringe sua utilização. Assim, a incorporação da curcumina em soluções para revestimentos comestíveis pode ser uma opção de aplicação em produtos alimentícios.

A utilização de ingredientes naturais nos alimentos é uma tendência na indústria de alimentos devido às exigências do consumidor. Nesse sentido, as pesquisas têm se intensificado na busca pela substituição de substâncias sintéticas por compostos naturais, com propriedades antioxidantes e/ou antimicrobianas, com o intuito melhorar as propriedades nutricionais e ao mesmo tempo minimizar as reações oxidativas e crescimento microbiano do produto (LÓPEZ DE DICASTILLO et al., 2016).

Apesar de dispor de propriedades benéficas, a curcumina é uma substância hidrofóbica com baixa solubilidade em água, instável na presença de luz e baixa absorção no organismo humano, reduzindo sua biodisponibilidade (AGGARWAL; HARIKUMAR, 2010). Técnicas que aumentem a solubilidade, estabilidade e disponibilidade no meio envolvido estão sendo pesquisadas. Uma das técnicas que é a precipitação por antissolvente que pode ser empregada para composto que apresentam baixa solubilidade em água. A redução do tamanho de partícula resulta no aumento da solubilidade.

Tosati et al (2017) desenvolveram coberturas comestíveis à base de amido do resíduo de cúrcuma e utilizaram como revestimento em salsicha à base de carne de porco para substituir o revestimento sintético e ao mesmo tempo funcionar como antimicrobiano. Tosati et al (2018) mostraram que biofilmes à base de amido de cúrcuma possuíram a mesma atividade antimicrobiana contra *L. innocua* que os biofilmes contendo curcumina adicionada. Entretanto, essa atividade foi possível na presença de luz UV-A sobre as coberturas revestidas em salsichas. As embalagens ativas apresentam-se como um grande potencial na indústria de alimentos para conservar e proporcionar também ao produto e ao organismo humano característica funcional e nutricional.

O grande desafio da utilização dessas coberturas, revestimentos e/ou biofilmes é melhorar suas propriedades de barreira, mecânicas, entre outras, associada ao tipo de produto alimentício a ser aplicado e

ainda favorecer a migração da substância ativa para o produto a fim de obter a funcionalidade desejada.

1.1 OBJETIVO GERAL

Obter revestimento comestível à base de Hidroxipropilmetilcelulose incorporados de curcumina para aplicação em alimentos.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Melhorar a solubilidade da curcumina em solução utilizando a técnica de antissolvente;
- ✓ Caracterizar a curcumina tratada quanto a morfologia, a análise térmica e Espectroscopia de infravermelho;
- ✓ Caracterizar os revestimentos com e sem curcumina quanto as propriedades de barreiras, térmicas e morfológicas;
- ✓ Aplicar os revestimentos comestíveis com e sem curcumina em uma matriz alimentícia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 CÚRCUMA E CURCUMINA

A *Curcuma longa* é uma planta que pertence à família Zingiberaceae, tipicamente encontrada na Índia e China, mais precisamente nas regiões tropicais e subtropicais desses países (GHOSH; BANERJEE; SIL, 2015). Nos tempos antigos era comumente utilizado na medicina tradicional indiana com o intuito de combater várias doenças, dentre elas a asma, sinusite, inflamação, doenças hepáticas, dores corporais e doenças da pele (PRASAD et al., 2014).

Figura 1. Rizoma de Curcuma longa L





A- Rizoma da Cúrcuma Long, B- curcumina em pó

Fonte: HUSSAIN et al., 2017

No contexto alimentício é crescente a utilização da cúrcuma, principalmente como um pigmento natural para substituir corantes sintéticos em, por exemplos mostardas, chutneys, picles, macarrões, sorvetes, queijos, salgadinhos tipo "chips", carnes e margarinas (CECILIO FILHO et al., 2000; OSORIO-TOBÓN et al., 2014).

De acordo com a *Food and Drug Administration* (FDA) e *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO), os produtos da cúrcuma são considerados seguros, e mundialmente utilizados como corante, aromatizante e conservante em alimentos. Segundo a FAO são importadas anualmente para consumos nos EUA mais de 2400 toneladas de cúrcuma (SHARMA; GESCHER; STEWARD, 2005).

Em sua composição, a cúrcuma apresenta uma grande variabilidade de compostos. Os terpenos voláteis são as principais classes de compostos presentes no óleo essencial, além dos componentes não-voláteis, os curcuminóides, principais componentes biologicamente ativos presentes de forma majoritária, ocorrem em maior

proporção nos rizomas, destacando-se a curcumina (CUR 72-78%), desmetoxicurcumina (DMC 12 a 18%) e bisdesmetoxicurcumina (BDMC 3 a 8%), além de curcuminóides minoritário (IM et al., 2015; SANTIAGO et al., 2015).

A curcumina, é um composto natural de cor amarela, hidrofóbico, pertencente a classe dos polifenóis. Encontra-se na forma de pó, comumente usados como tempero, agente aromatizante, corante de tecidos e medicamentos que apresenta efeitos abrangentes nas atividades biológicas e farmacológicas (ANAND et al., 2007). Quimicamente é um β -dicetona bis- α , β -insaturado, [1,7-bis (4-hidroxi-3-metoxifenil) -1,6-heptadieno-3,5-dione] (IM et al., 2015).

A curcumina foi isolada em 1842 pela primeira vez, e 1910 foi feito a sua caracterização química. A partir desse feito, pesquisas vêm sendo desenvolvidas com o propósito de examinar suas atividades biológicas e farmacológicas (ARAÚJO; LEON, 2001).

A eficácia e a segurança farmacológica que a curcumina apresenta faz dela um composto de elevado potencial na prevenção e tratamento de uma grande diversidade de doenças humanas (ANAND et al., 2007).

Figura 2. Estrutura química dos curcuminóides: curcumina, desmetoxicurcumina e bisdesmetoxicurcumina

Fonte: LI; ZHANG, 2014

Resultados de várias pesquisas nos últimos anos demonstraram a potencialidade da curcumina como agente antioxidante e anti-

inflamatório (KANT et al., 2014; SHEHZAD; WAHID; LEE, 2010), anticancerígenos (KETRON et al., 2014), antidiabéticos (LI; ZHANG, 2014), antioxidante (MAHMOOD et al., 2015), antibacteriano (GUNES et al., 2013), antifúngicos (SHARMA et al., 2013), bem como a capacidade de retardar o processo da doença de Alzheimer (GARCIA-ALLOZA et al., 2007), impedir a formação de tumores cerebrais (PURKAYASTHA et al., 2009).

Dentre os compostos ativos, a curcumina é um polifenol hidrofóbico derivado da *Curcuma longa*. Comercialmente é uma mistura de curcuminoides, com 77% de diferuloylmetano, 18% de demetoxcurcofina e 5% de bisdemetoxcurcobrina (ANAND et al., 2008). A tabela 1 apresenta a composição da cúrcuma.

Tabela 1- Composição do Rizoma de cúrcuma

Composição	(%)
Proteína	6,3
Gordura	5,1
Minerais	3,5
Carboidratos	69,4

Fonte: PRASAD et al., 2014

Apesar de ser um potente agente bioativo, a utilização da curcumina apresenta limitações devido à sua baixa biodisponibilidade oral, baixa solubilidade em água e sensibilidade frente a condições alcalinas, tratamento térmico, luz, e sua rápida eliminação metabólica (BUZANELLO, 2013; ZHONGFA et al., 2012;). Tem-se então a necessidade de buscar métodos e técnicas para minimizar as limitações que a curcumina apresenta de forma a torná-la mais disponível para aplicação.

Muitos são os métodos para obter nanopartículas/micropartículas tais como precipitação antissolvente, baixa injeção de fluxo, evaporação, precipitação e nanosuspensões que são empregadas objetivando a redução do tamanho das partículas de curcumina (KAKRAN et al., 2012).

2.2 MICROCRISTAIS

Vários componentes bioativos foram identificados e isolados de vegetais, frutas, legumes, óleos, grãos integrais e apresentam incontáveis benefícios a saúde humana (RECHARLA et al., 2017).

Contudo a aplicação desses composto bioativos em produtos alimentícios é um desafio devido à sua baixa solubilidade e estabilidade.

Nas últimas décadas têm intensificado os estudos para melhorar as taxas de dissolução de compostos ativos e fármacos de baixa solubilidade em água e soluções aquosas (MERISKO-LIVERSIDGE; LIVERSIDGE, 2008).

Um mecanismo para proporcionar a melhoria na solubilidade de um composto/fármaco é o uso de métodos de processos físicos, os quais aumentam a área superficial e a molhabilidade das partículas do fármaco, mediante a redução de tamanho de partículas ou geração de estados amorfos. Através do aumento da relação superfície/volume dos nano/microcristais, é possível perceber um aumento da solubilidade saturada e uma taxa de dissolução muito rápida (KARADAG; OZCELIK; HUANG, 2014).

A literatura apresenta algumas técnicas de redução de tamanho de partículas, tais como moagem, homogeneização, bem como técnicas de formação de micro ou nanopartículas, como secagem por pulverização, fluido supercrítico, tecnologias de precipitação, dentre outras (KALE et al. 2014; KARADAG; OZCELIK; HUANG, 2014).

A técnica de precipitação antissolvente envolve a dissolução, seguida de precipitação e depois de secagem. Na precipitação antissolvente, o composto é inicialmente dissolvido em um solvente e a solução (composto + solvente) é misturada com um antissolvente que é miscível com o solvente (por exemplo, água) utilizado. Ocorre então a redução da solubilidade do composto na mistura dissolvente-solvente, comparando-se com a solubilidade do solvente original, e deste modo, é gerada uma força motriz para a precipitação, denominada supersaturação (CAO; WANG, 2011).

Um processo de cristalização por meio de um antissolvente pode modificar as propriedades físicas das substâncias farmacêuticas, incluindo a distribuições de tamanho de partícula e alteração da formação de cristais. Por apresentar baixa solubilidade e miscibilidade relativamente alta com poucos solventes polares, a água pode ser utilizada como antissolvente (LONARE; PATEL, 2013).

Na técnica de precipitação, a adição de um antissolvente promove mudanças totais ou parciais no meio. O antissolvente é capaz de reduzir a solubilidade do soluto na solução, gerando condições para decorrer a cristalização. Algumas características como: ser miscível no solvente presente na solução, entretanto, insolúvel no soluto são requisitos importantes que o antissolvente deve possuir (MANTILLA, 2013).

Vários líquidos são comumente usados como solventes e antissolventes, como por exemplo, a água e solventes orgânicos. Para a escolha do antissolvente é necessário uma seleção adequada, levando em consideração a natureza do composto utilizados para produzir as nanopartículas (JOYE; MCCLEMENTS, 2013).

2.3 FILMES E REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS

Afim de englobar as questões ambientais que estão relacionados com a grande deposição de embalagens não degradáveis no meio ambiente e aumentar a vida útil para manter a qualidade dos alimentos, tentativa de reduzir os resíduos de embalagens propiciou a buscar por novos materiais de embalagem, como revestimentos comestíveis e biodegradáveis (THARANATHAN; MAHADEVAMMA, 2003).

Um revestimento comestível é uma fina película elaborada a partir de materiais comestíveis que exerce a função de barreira para os elementos externos (fatores como vapor, umidade) e, desse modo, protege o produto e prolonga a sua vida útil (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

Há algumas controvérsias quanto as nomenclaturas, pois existe diferença entre coberturas e filmes comestíveis. As soluções comestíveis são elaboradas e em seguida aplicadas diretamente no alimento a ser protegido, no qual ocorrerá a formação da película, enquanto para os filmes, depois de serem elaboradas, as soluções filmogênicas são depositadas em suportes, onde sucederá a formação do filme, que poderá então ser aplicado ao alimento. Os filmes podem ser colocados na superfície ou entre diferentes partes do produto como finas camadas (AOUADA, 2009; KESTER; FENNEMA, 1986).

Revestimentos e filmes comestíveis são comumente classificados de acordo com seu material estrutural (FALGUERA et al., 2011), sendo feitos de polissacarídeos, tendo como exemplo os derivados de celulose, quitosana, amido, proteínas como gelatina, zeína de milho, glúten de trigo e proteína de soja; incluindo ainda os lipídios como ceras, ácidos gordos e resinas (BOURTOOM, 2008). A mistura desses compostos, ou cada um desses compostos apresenta diferentes propriedades de barreira em relação ao oxigênio, vapor de água, transferência de dióxido de carbono e lipídios em alimentos (GUILBERT; GONTARD; GORRIS, 1996).

Em geral a formação de filmes compreende associações inter e intramoleculares ou reticulação de cadeias poliméricas que resultam em

uma rede 3D semi-rígida que aprisiona e paralisa o solvente. O grau de coesão é dependente da estrutura do polímero, da natureza do solvente utilizado, da temperatura e de outras moléculas presentes, como por exemplo os plastificantes (THARANATHAN; MAHADEVAMMA, 2003) que tem grande influência sobre as propriedades físicas dos biopolímeros e dos filmes (ZHANG; HAN, 2008).

Os revestimentos comestíveis tem sido alvo de interesse considerável nos últimos anos em razão das vantagens que possui quando comparado com os filmes sintéticos, sendo a principal delas, a capacidade de serem consumidos juntamente com os produtos embalados. Mesmo que não haja o consumo dos filmes, por serem de fontes renováveis e comestíveis, eles se degradam com mais facilidade do que os materiais poliméricos e contribuem com a redução da contaminação ambiental (BOURTOOM, 2008).

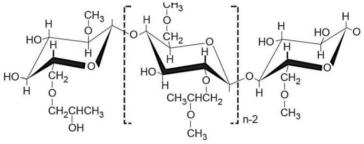
2.3.1 Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)

A celulose é o polímero mais abundantemente encontrado na natureza, sendo constituída por unidades de β -D-glucopiranose, unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1 \rightarrow 4) numa cadeia longa e nãoramificada, resultando na formação de uma cadeia linear (CANEVAROLO, 2002; WU et al., 2014). Por apresentar baixa solubilidade em solventes comuns e possuir propriedades físicas que podem ser modificadas por derivatização. A celulose pode ser convertida em ésteres orgânicos fornecendo compostos que podem ser utilizados de diversas formas, como por exemplo nas soluções para revestimentos e filmes (EDGAR et al., 2001).

Os derivados de celulose apresentam solubilidade em água devido à substituição de uma fração de grupos OH por grupos hidrofóbicos, como metilo ou hidroxipropil. Esses derivados podem ser divididos em dois principais grupos: ésteres ou éteres de celulose (PINTO, 2007).

Entre os derivados de celulose, o HPMC é um composto formado por unidades de β (1 \rightarrow 4) - D-glicose ligada por ligações glicosídicas. É um polímero de natureza hidrofílica, que apresenta-se como um material formador de filme, e devido a sua flexibilidade, resistência a compostos gordurosos e transparência tem um grande potencial na aplicação alimentícia (KROCHTA; MULDER-JOHNSTON, 1997; FAHS et al., 2010).

Figura 3. Estrutura química de Hidroxipropilmetilcelulose (HPMC)



Fonte: Adaptado de Dow (2012).

O HPMC é um polímero não-tóxico, inodoro, que em sua natureza apresenta compatibilidade com corantes e demais compostos, pode ser utilizado também como agente de brilho, dispõe de preparação rápida, simples e econômica (VIRIDÉN et al., 2010). É aprovado para o uso alimentar pelo *Food and Drug Administration* (FDA) (21 CFR172.874), pela *European Union* (EU) (CE 1995) e a segurança na utilização tem sido confirmado pelo *Joint Expert Comiteeon Food Additives and Contaminants* (JECFA) (BURDOCK, 2007).

2.3.2 Propriedades dos revestimentos

Dentre as principais propriedades dos filmes se encontram as propriedades de barreira e as propriedades mecânicas (resistência a ruptura e a elongação).

As propriedades mecânicas que expressa maior relevância, quando se trata de filmes são as que estão relacionadas com a resistência à tração, ou seja, a força necessária para estirar ou deformar o filme e a deformação alcançada pelo mesmo até a ruptura. Sendo que estas propriedades são dependentes das condições ambientais, como: temperatura e umidade relativa do ar. As características mecânicas também são influenciadas pela temperatura de transição vítrea do polímero (BARRETO, 2003).

As propriedades de barreira são de imensa relevância quando se trata de filmes e coberturas comestíveis, pois estes podem atuar como barreira ao vapor de água e aos gases, solutos, óleos, gorduras e aromas. O teor de umidade é um fator importante pois está relacionada com a textura e consistência do produto, manutenção da aparência e do controle microbiano (FERREIRA, 2006).

A permeabilidade aos gases (gás carbônico e oxigênio) e ao vapor de água, são propriedades de barreira de importância no estudo de filmes. Tem-se permeabilidade como a transferência de um gás através de um material. Primeiramente ocorre a transferência de gás e vapor de água através do filme pelo fenômeno de difusão. Nesse processo os gases que permeiam dissolvem a matriz do filme no lado de elevada concentração, então se difunde pelo filme, sendo conduzido por um gradiente de concentração, e em seguida evapora da superfície exterior (AMARANTE; BANKS, 2001).

2.4 MIGRAÇÃO DE COMPOSTOS ATIVOS

O fenômeno que ocorre a transferência de massa de um composto presente na embalagem para o alimento é decorrente dos processos de difusão, dissolução e equilíbrio, e pode ser analisado por dois métodos, sendo o método direto através da recuperação da fluorescência após a fotodegradação e método indireto de fluido simulador de alimento (PAYET et al., 2008).

A incorporação de compostos ativos em revestimento comestível pode ser uma alternativa que proporcione maior eficiência na conservação de alimentos do que outros métodos, como a incorporação direta no alimento, pois pode viabilizar ao consumidor maior segurança, aumentando a proteção na superfície do produto devido á presença do composto na embalagem em contato direto com a superfície do alimento (COMA, 2008).

Os compostos antimicrobianos e antioxidantes naturais podem ser incorporados em materiais biodegradáveis para aumentar a qualidade dos alimentos e a vida útil dos mesmos (SÁNCHEZ-GONZÁLEZ et al., 2011). Os revestimentos podem funcionar como transportadores de agentes antimicrobianos e antioxidante, podendo também ser usados na superfície de alimentos para controlar a taxa de difusão de substâncias conservantes da superfície para o interior do alimento (BOURTOOM, 2008).

2.4.1 Queijo Parmesão

O queijo é considerado um dos alimentos de maior consumo, independentemente de suas características quanto a cor, consistência, aroma e sabor. Do ponto de vista gastronômico, o queijo é um ingrediente importante, e em alguns casos indispensáveis para atribuir sabor, textura e acabamento dos pratos (ABIQ, 2011).

Dentro da diversidade dos tipos de queijo, o tipo parmesão é de origem italiana, popularmente conhecido no Brasil, é fabricado com leite de vaca cru ou pasteurizado e/ou reconstituído padronizado. É um queijo semi-gordo, de baixa umidade, de massa pré-cozida e prensada. Apresenta um tempo de maturação de no mínimo, seis meses, podendo ultrapassar os dois anos. Possui consistência dura e textura compacta, granulosa, com crosta firme e lisa; sua cor é ligeiramente amarelada e o sabor, levemente picante, salgado, devendo ser armazenado em temperatura não superior a 18 °C. Tem formato cilíndrico e deve pesar entre 5 e 10 kg (PERRY, 2004).

Por dispor de uma composição complexa, o queijo em conjunto com as condições do ambiente ao longo do manuseio e o armazenamento, pode ser propício ao desenvolvimento de microrganismo em sua superfície, reduzindo de forma considerável sua qualidade (CERQUEIRA et al., 2009; FAJARDO et al., 2010).

A aplicação de revestimentos comestíveis pode ser um método a ser empregado na melhoria da qualidade de queijos, pois podem atuar como transportadores eficazes de compostos que melhore a sua qualidade, a exemplo, os antimicrobianos para o tratamento de superfícies de queijo por ser uma local de provável de contaminação microbiana.

Os revestimentos comestíveis podem também atuar como barreira semipermeável para troca de oxigênio, dióxido de carbono e vapor de água, permitindo a redução da perda de peso, proporcionando melhoria na qualidade dos alimentos (CERQUEIRA et al., 2009).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

A curcumina (NEON, 96,5% pureza), álcool etílico absoluto (NEON, 99,5% de pureza) e água destilada foram utilizados para obtenção das micropartículas de curcumina.

Na produção dos revestimentos comestíveis foram utilizados: Hidroxipropilmetilcelulose (Methocel E19), glicerol, o Tween 80, e o ácido oléico (Sigma-Aldrich) como composto plastificante, emulsificante e lipídeos, respectivamente, adquiridos da Casa da Química Indústria e Comércio LTDA, (São Paulo, Brasil) e água destilada.

3.2 METODOLOGIA

Os experimentos foram realizados no Laboratório de Propriedades Físicas dos Alimentos (PROFI) da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

3.2.1 Preparação e caracterização dos microcristais de curcumina

As micropartículas de curcumina foram produzidas seguindo a metodologia de Yen et al., (2010) com algumas adaptações, utilizando a técnica de precipitação pela adição de não solvente. 50 mg de curcumina foram dissolvidas em 25 mL de etanol absoluto (99%). A solução foi adicionada de forma gradativa em 75 mL de água destilada sob agitação de 22.000 rpm em Ultraturrax (Ika, modelo T25), durante 15 minutos. A separação das micropartículas foi realizada por evaporação do etanol à 40°C, por 48 h em banho termostático (Banho termostatizado, TE-184, Tecnal). Os microcristais obtidos foram liofilizadas (-60°C por 48 horas) e armazenados em geladeira (10°C) para posterior caracterização.

Os microcristais foram caracterizados quanto suas propriedades térmicas por Calorimetria Diferencial de Varredura em DSC Perkin-Elmer, Jade (Massachusetts, USA), previamente calibrado, realizado Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos-EQA/UFSC. Cerca de 6 mg de amostras dos pós foram colocadas em cadinhos de alumínio, sob atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 45 mL/min, com uma velocidade de

aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 20 °C a 300 °C.

Os termogramas dos microcristais foram obtidos por espectroscopia de infravermelho com o método de reflexão total atenuada num espectrofotômetro (AGILENT TECHNOLOGIES modelo Cary 600), na Central de Análise do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos-EQA/UFSC. A varredura foi realizada na faixa de número de onda entre 4000 e 500 cm⁻¹.

A microestrutura dos cristais foi determinada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (JEOL, JSM-6390LV, Japão) com sensor de elétrons secundários retroespalhados. As amostras foram fixadas em um suporte metálico e recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando metalizador (Baltec, SCD 0005, Japão) e um feixe de elétrons de 15 kV. As micrografias foram realizadas avaliando-se a distribuição, tamanho e morfologia das partículas.

3.2.2 Elaboração dos revestimentos comestíveis

Os revestimentos comestíveis foram elaborados a partir da metodologia adaptada de Fagundes et al., (2015). Para a elaboração das soluções, 4g de HPMC foram dissolvidas em 30% da água total a ser adicionada, aquecida a 90°C, sob agitação magnética por 10 mim. Para a completa hidratação do HPMC, adicionou-se os demais 70 % da água total a temperatura ambiente e sob agitação magnética por 40 min. Em seguida foi adicionado ácido oleico (1%), glicerol (1%) e Tween 80 (0,5%). Após a adição dos ingredientes as soluções foram aquecidas novamente sob agitação magnética até 85°C para a solubilização dos compostos. As soluções foram resfriadas até 40°C para a adição das soluções de curcumina.

Uma solução etanólica de curcumina não tratada e uma solução aquosa de cristais de curcumina, ambas com concentração de (1,0 mg.ml⁻¹) foram adicionados em soluções (conformas quantidades apresentadas na tabela 1) para obtenção de dois revestimentos comestíveis. Em seguida as soluções foram homogeneizadas (Ultra-Turrax T25, IKA) a 18000 rpm por 3 minutos. A remoção das bolhas da solução foi realizada sob pulsos de vácuo (utilizando 3 pulsos), em estufa a vácuo (Estufa a vácuo, TE-395, Tecnal). A figura a seguir mostra o fluxograma para obtenção dos revestimentos.

Figura 4 - Fluxograma para elaboração dos revestimentos comestíveis Dissolução de 4% de HPMC em 30% de água à 90°C sob agitação magnética/10 min Adição de 70% do vol total a temperatura ambiente Agitação/ 40 min Adição de àcido oleico (!%); glicerol (1%); Twen 80 (0,5%) Aquecimento ate 85°C Resfriamento a 40 °C para adição das soluções de curcumina Solução etanólica de NC e solução aquosa de MC (1mg/ml) adição das soluções Homogeneização 18 000 rpm/3 min Remoção de bolhas (3 pulsos de vácuo) Espalhamento das soluções em placas petri Secagem à 25 °C/24 h

Armazenamento em dessecador UR 58% por 48h

Para caracterização dos revestimentos, 0,11 g.cm⁻² das soluções formadora de revestimento foram vertidas em placas de petri de 15 cm de diâmetro controlada em balança analítica. Posteriormente as soluções foram secas em estufa BOD à 25 °C por 24 h. Ao término da etapa de secagem, os filmes permaneceram por no mínimo 48 h em dessecadores contendo solução saturada de NaBr a 25 °C, com 58% de umidade relativa, para então serem submetidos a caracterização.

Tabela 2. Formulações dos revestimentos comestíveis compostos de HPMC, curcumina não tratada, microcristais de curcumina e lipídios.

Reagentes	Formulações			
(g)* —	С	NC	MC	
Нртс	4	4	4	
Ácido oleico	1	1	1	
Glicerol	1	1	1	
Tween 80	0,5	0,5	0,5	
Água	93,5	63,5	63,5	
Curcumina não tratada	-	0,03	-	
Microcristais de curcumina	-	-	0,03	

C- Revestimento controle; NC- Revestimento com curcumina não tratada e MC-revestimento com microcristais de curcumina.

Fonte: Próprio autor

3.2.3 Caracterização dos revestimentos

3.2.3.1 Espessura

A determinação da espessura foi realizada utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25P, Japão) com precisão de 0,001 mm, no qual fez-se a média aritmética de 8 medidas de forma aleatória em cada amostra.

3.2.3.2 Umidade

O conteúdo de umidade dos revestimentos foi quantificado de acordo com o método gravimétrico da AOAC (2002). Cinco gramas dos

revestimentos foram pesados em cápsula de alumínio, previamente secos e foram colocados a 105°C em estufa com circulação de ar (TECNAL, TE-394/2, Brasil) por 24 h. Os resultados foram expressos em porcentagem.

3.2.3.3 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água dos revestimentos foi determinada de acordo com método gravimétrico da ASTM E 96/E 96 M-5 descrito por Tosati (2017) utilizando a Equação 1. Determinou-se o ganho de massa por cada célula de difusão por sucessivas pesagens em balança analítica (AY 220, Shimadzu) em intervalos de tempo de 1h durante 12h e após 24h em câmara a 75 % de umidade relativa.

$$K^{W} = \frac{W. L}{A.p_{s} (a_{w1}-a_{w2})}$$
 (1)

Em que: W corresponde a taxa de ganho de massa (água) pela célula de difusão $(g.h^{-1})$, L é a espessura (m), A é a área (m^2) , p_s é a pressão de saturação do vapor de água (Pa) e a_{w1} , a_{w2} , são as atividades de água nas condições externa e interna da célula, respectivamente.

3.2.3.4 Propriedades mecânicas

Teste de tração foi realizado no texturômetro TA. XT2i (Stable Micro System). A tensão de ruptura, o alongamento na ruptura e o módulo de Young foram determinados conforme o método D882-96 da *American Society for Testing and Materia*ls (ASTM D882-12, 2002). Foram realizadas 8 repetições de cada amostra de revestimento com dimensões de 9 cm de comprimento e 2,5 cm de largura, com distância inicial das garras de 70 mm e velocidade de tração de 1m/s. As espessuras dos revestimentos foram medidas antes de cada análise e tomadas em cinco pontos aleatórios com auxílio de um micrômetro digital (Mitutoyo, MDC-25P, Japão). As determinações foram realizadas na temperatura de 25 °C.

3.2.3.5 Ângulo de contato e energia livre superficial

Os ângulos de contato dos revestimentos foram medidos pelo método da gota séssil em um Goniômetro. Os revestimentos foram cortados em dimensões de 1 cm x 3 cm e sobrepostos em uma superfície plana de vidro. Uma gota de cada um dos líquidos padrões (água

deionizada, diiodometano, formamida) foi aplicada separadamente sobre a superfície dos revestimentos, utilizando-se uma seringa. O ângulo estático que a gota realiza com a superfície, através da inclinação da tangente, é calculado. A média dos ângulos esquerdo e direito é obtida para o valor do ângulo de contato. O goniômetro possui uma câmera filmadora de alta resolução e alta capacidade de filmagem (até 30 vezes por segundo) que capta pequenos volumes de gota e, através de um software instalado a um computador, os cálculos para obtenção dos dados são realizados. A temperatura dos ensaios foi de 23°C. O diiodometano é um líquido apolar, utilizado para obter o valor da componente dispersiva (apolar). A água deionizada é um líquido polar e sempre faz parte dos cálculos de ângulo de contato. A formamida é um líquido de baixa polaridade.

Os componentes da energia livre superficial em relação ao ângulo de contato foram determinados pela Equação (2), de acordo com o modelo de Owens e Wendt (1969).

$$\gamma_{L}(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_{S}^{d}\gamma_{L}^{d}} + \sqrt{\gamma_{S}^{p}\gamma_{L}^{p}})$$
 (2)

Para o mesmo modelo de Owens e Wendt (1969), os sistemas matemáticos empregados nos cálculos das componentes da energia livre superficial, utilizando os líquidos padrões A = água e D = diiodometano, estão apresentados nas equações (3) e (4).

$$\gamma_{A}(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_{S}^{d}\gamma_{A}^{d}} + \sqrt{\gamma_{S}^{p}\gamma_{A}^{p}})$$
 (3)

$$\gamma_D(1+\cos\theta) = 2(\sqrt{\gamma_S^d\gamma_D^d} + \sqrt{\gamma_S^P\gamma_D^p}$$
 (4)

3.2.3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

A morfologia dos revestimentos foi obtida através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) no Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos e Compósitos - CERMAT - UFSC, utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (Modelo - HITACHI -TM3030) que opera com filamento de tungstênio à baixo vácuo, resolução variando de 3 – 4 nm de tensão, tensão de aceleração 0,5 a 30 kV e magnificação de 25 a 300.000 vezes. As amostras foram previamente

recobertas com ouro para possibilitar a visualização da superfície e da seção transversal dos revestimentos.

3.2.3.8 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho dos revestimentos (FTIR) foi realizada no equipamento Bruker modelo TENSOR 27 na faixa de 4000 a 400 cm⁻¹ à temperatura de 25 °C. Para o FTIR, as amostras foram acondicionadas em um dessecador com 54 % de umidade relativa por 48h antes da análise. As amostras de revestimento com 2 cm de diâmetro foram colocadas entre dois discos de KBr. O espectro obtido foi usado para determinar as interações entre os filmes, controle (C), curcumina não tratada (NC) e microcristais de curcumina (MC).

3.2.4 Aplicação do revestimento em alimento

O queijo parmesão foi a matriz escolhida para ser revestido. Amostras de queijos parmesão foram cortadas em fatias de 24 mm x 14 mm x 12 mm e massa média de 4 g. As amostras foram envoltas nos revestimentos, em seguida embaladas em embalagens metálicas, seladas sob vácuo (seladora selovac, 200b- Brasil) e acondicionadas sob refrigeração a 8°C em estufa tipo BOD por 0, 72 e 144 h para posteriores análises nos respectivos dias de armazenamento.

3.2.4.1 Análise de cor

A análise de cor foi feita para avaliar a alteração da cor, ou seja, a migração da curcumina dos revestimentos para as frações dos queijos, utilizando-se o sistema de visão computacional (CVS). A análise foi realizada em três etapas: captura das imagens, processamento e análise. A captura da imagem foi feita em um aparato composto por uma câmara provida de lâmpada fluorescente com um difusor de iluminação que proporciona a homogeneidade da luz na amostra e uma câmera (AF-S DX NIKKOR 18-55mm f/3.5-5.6G VR), com as seguintes configurações: modo manual, o nível de exposição 0.0, sem zoom e sem flash, de acordo com (ARZATE-VÁZQUEZ et al., 2011).

Em cada período de análise, três imagens de três peças de queijo (para cada formulação de revestimento) foram capturadas ajustando-se

sempre na mesma posição, direção e com um fundo cinza fosco. Áreas centrais das imagens dos queijos foram utilizadas para a análise. Para a realização da análise, as conversões das imagens foram realizadas utilizando o plug-in do conversor de espaço de cores para a aplicação de processamento de imagem, por meio do *software* Color Space Converter versão 4.0 (ImageJ).

As imagens do queijo, foram então, convertidas de RGB para os parâmetros L* (luminosidade), a* (verde a vermelho) e b* (azul a amarelo). O iluminante D65 foi utilizado para a conversão do plugin para o espaço de cores CIELab. Este espaço de cores foi selecionado porque é o mais comumente usados. A estimativa dos valores de L *, a * e b * foi realizada utilizando a ferramenta de histograma de frequência em ImageJ e o valor médio usado para a cinética de cores. As diferenças de cor (Δ E) foram calculadas de acordo com Arzate-Vázquez et al. (2011) usando a seguinte equação:

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

Em que, $\Delta L^* = L - L_0$; $\Delta a^* = a - a_0$; $\Delta b^* = b - b_0$ os parâmetros de cores iniciais correspondem ao padrão branco.

3.2.4.2 Determinação da concentração de curcumina no queijo

Para avaliar a migração da curcumina dos revestimentos para o queijo, foram realizadas extrações em solução etanólica nos intervalos de tempo de 0h, 72 h e após 144 h após o revestimento. Em cada peça de queijo (envoltas de revestimento controle, e com os revestimentos incorporados de curcumina e microcristais), as camadas superficiais (em média 0,1mm) de ambos os lados foram retiradas, pesadas (peso médio de 1,5 g), adicionados em tubos tipo falcon e acrescida de 10 mL de etanol 100 % (99 % de pureza) para a extração, durante 12 h (de acordo com testes preliminares) a temperatura ambiente (25 °C).

Decorrido o período de extração, o sobrenadante foi coletado e submetido a leitura em espectrofotômetro de UV/VIS (QUIMIS modelo Q898U2M5) no comprimento de onda de 425 nm. A concentração de curcumina foi determinada mediante a curva de calibração gerada usando solução de curcumina em etanol com triplicatas para a solução padrão ($R^2 = 0.9997$).

3.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O *software* Statistica 7.0 (Stafsoft Inc., EUA) por meio de análise de variância (ANOVA) foi utilizado para fazer avaliação dos resultados. As médias foram comparadas entre si pelo teste de Tukey ao nível de 5 % de significância.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

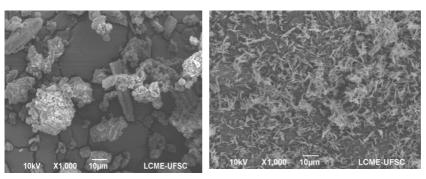
Inicialmente o objetivo deste trabalho era encapsular curcumina para incorporar nos revestimentos comestíveis e analisar a liberação desse composto em fluido simulador de alimentos. Foram realizados testes de encapsulamento da curcumina, pela técnica de emulsão, utilizando como agente encapsulante a gelatina e o amido de milho ceroso. Posteriormente mais alguns testes foram realizados através da técnica de precipitação com adição de antissolvente, utilizando como encapsulante o polivinilpirrolidona (PVP).

Em ambos os testes preliminares não foi obtido êxito na eficiência de encapsulamento. Na busca por outro método que proporcionasse melhoraria na solubilidade da curcumina, surgiu a possibilidade de produzir microcristais de curcumina para incorporação em revestimentos comestíveis através da técnica de antissolvente.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MICROCRISTAIS DE CURCUMINA

As micrografias dos microcristais de curcumina estão mostrados na Figura 5a e 5b.

Figura 5. Imagens de microscopia eletrônica de varredura da curcumina e microcristais de curcumina.



(5a) - curcumina e (5b) - microcristais de curcumina

Fonte: Próprio autor

As imagens mostram a distribuição e tamanho das partículas de curcumina não tratada (5a) e dos microcristais de curcumina (5b). Observa-se pelas imagens que houve modificações no tamanho e distribuição das partículas cristalizadas em relação às amostras não tratadas. Para as partículas não tratadas observa-se regiões de

aglomerados, sem uma forma definida. Enquanto para os microcristais as partículas mostraram distribuição e tamanho mais uniforme e formato de agulhas dendríticas. Resultados semelhantes foram obtidos por Thorat e Dalvi, (2014) que utilizaram a mesma técnica para cristalizar curcumina na presença e ausência de polivinilpirolidona em acetona e água como antissolvente. Forma semelhante também foi obtido por Yadav e Kumar, (2014) que investigaram o uso de antissolvente para precipitar curcumina na presença de diferentes estabilizantes como antissolventes. A morfologia dos microcristais encontradas no presente estudo assemelham-se com as encontradas no estudo de Kakran et al., (2012) em que analisou curcumina e microcristais de curcumina em diferentes concentrações utilizando água e hexano como antissolvente, no qual é possível identificar partículas de formas alongadas.

4.1.1 Propriedades térmicas da curcumina e microcristais de curcumina

A Figura 6 mostra o termograma das amostras de curcumina não tratada (curva C) e dos cristais de curcumina (curva MC). A temperatura de fusão dos cristais de curcumina é menor (172 °C) do que da curcumina não tratada (175 °C) que é o ponto de fusão correspondente da substância. Para os cristais de curcumina a curva mostra dois picos endotérmicos, um a 155 °C e outro a 172 °C, indicando a cristalinidade parcial das amostras (SADEGHI et al., 2016).

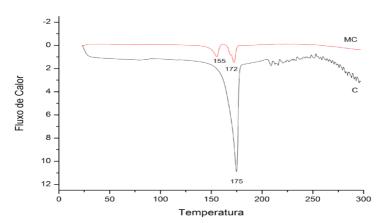


Figura 6. Termogramas da curcumina e dos microcristais de curcumina.

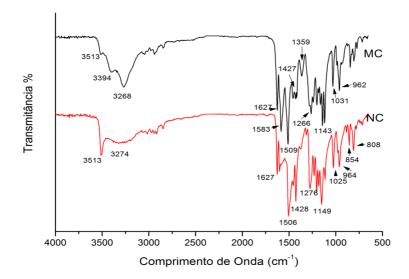
MC: microcristais de curcumina e C: curcumina

Fonte: Próprio autor

O surgimento de um novo pico a temperatura de 155° C é decorrente do rearranjo das moléculas e grau de cristalinidade das moléculas de curcumina, observado na Fig. 7, espectro de infravermelho na região entre 1400 e 1149 cm $^{-1}$.

A Figura 7 apresenta os espectros de FTIR da curcumina não tratada dos microcristais de curcumina.

Figura 7. FTIR de curcumina não tratada (NC), e microcristais de curcumina.



Fonte: Próprio autor

Nos espectros de curcumina não tratada é possível observar a presença de picos característicos do composto a 1626 cm -¹ associado a vibrações C = O e C = C, a 1508 (1506,1509) cm -¹ está relacionado ao = alongamento CC aromático, a 1428 cm -¹ devido ao alongamento fenólico CO e 1026 cm -¹ (Vibração de alongamento do COC). Ambos os espectros apresentaram picos de 3513 cm -¹. (YADAV; KUMAR, 2014, SADEGHI et al. 2016, SUN et al.,2018). O pico em torno de 3509 cm -¹ é atribuído à vibração de estiramento fenólico -OH (Vibração de alongamento do COC). A presença desses picos principais em amostras de curcumina cristalizada, exclui quaisquer alterações na estrutura química da curcumina.

4.2 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS COMESTÍVEIS

A Figura 8 mostra as imagens dos três revestimentos obtidos no presente trabalho. A Tabela 3 mostra as características dos revestimentos comestíveis (controle, com curcumina e com microcristais de curcumina).

Figura 8. Imagem dos filmes comestíveis de HPMC, com incorporação de curcumina e microcristais de curcumina.



C-revestimento controle (sem incorporação de compostos); NC- revestimento com curcumina não tratada e MC- revestimento com microcristais de curcumina.

Fonte: Próprio autor

Tabela 3. Espessura, permeabilidade ao vapor de água (PVA), umidade dos revestimentos comestíveis a base de HPMC, curcumina, microcristais de curcumina e lipídeos.

Revestimentos	С	NC	MC
Espessura (mm)	$0,075 \pm 0,00^{a}$	0,078 <u>+</u> 0,01 ^a	0,072 ± 0,01 ^a
Umidade (%)	20,26 ± 1,16 ^a	$18,58 \pm 0,73^{\text{b}}$	19,09 ± 0,96 ^{ab}
PVA (g.m- ¹ .Pa ⁻¹ .h ⁻¹)x10 ⁻⁷	$4,98 \pm 0,26^{a}$	4,71 <u>+</u> 0,39 ^a	4,08 <u>+</u> 0,42 ^b

^{*}Letras iguais nas linhas significam que as amostras não diferem significativamente (p<0,05)

Fonte: Próprio autor

Os resultados obtidos de espessura para os revestimentos não apresentaram diferença significativa (p<0,05) entre as amostras controle, curcumina não tratada e cristais de curcumina, concordando com os resultados de PVA e energia livre superficial.

Os valores de espessura encontrados no presente trabalho é semelhante aos encontrados por Fagundes et al., (2015) que utilizaram coberturas comestíveis a base de HPMC em recobrimentos de tomates cereja com espessura de 0,08 mm. Imran et al., (2010) avaliaram os efeitos da nisina e do plastificante em revestimento a base de hidroxipropilmetilcelulose, obtiveram valores de espessura (0,070 mm) próximos aos obtidos no presente trabalho. A espessura de materiais de embalagens, seja na forma de filme, cobertura ou revestimento é um parâmetro importante devido sua influência nas propriedades de barreira e de transporte dos materiais, transferência de gases, água, dentre outros. Houve diferença significativa (p<0,05) do conteúdo de umidade entre as amostras controle e as amostras contendo curcumina, mas não houve diferença significativa entre os revestimentos incorporados de curcumina não tratada e cristais de curcumina.

Moraes (2013) preparou filmes a base de HPMC, contendo cera de abelha e glicerol e ácido oleico como plastificante e obteve valores médios de umidade de 7,98%. No presente estudo o ácido oleico foi adicionado como componente hidrofóbico em maior quantidade e sem adição de cera de abelha, o que pode ter gerado a diferença.

C- revestimento controle; NC- revestimento com curcumina não tratada e MC-revestimento com microcristais de curcumina.

A permeabilidade ao vapor de água (PVA) apresentou diferença significativa entre os revestimentos contendo cristais de curcumina e os revestimento sem e com curcumina não tratada. Esse resultado mostra que a alteração na estrutura da curcumina e formação de cristais diminuiu a taxa de permeabilidade ao vapor de água, tornando-a menos higroscópica devido provavelmente ao rearranjo das cadeias. Moraes (2013) obteve para filmes a base de HPMC PVA de 2,78 x 10⁻⁷, duas vezes menor que as apresentadas nos revestimentos obtidos no presente confirmando que a cera de abelha funcionou como componente hidrofóbico melhor que o ácido oleico. Aouada, (2009) caracterizou filmes de HPMC puro e com adição de quitosana e tripolifosfato e obteve permeabilidade de 0,798 g mm h⁻¹ KPa⁻¹ m⁻² para filmes de HPMC puro, esse valor é superior ao encontrado nesse estudo (0,498 g mm h⁻¹ KPa⁻¹ m⁻²), mostrando a importância de componentes hidrofóbicos na formulação. Bilbao-sainz et al.,(2011) em sua pesquisa analisaram filmes à base de HPMC com e sem adição de nanofibras de celulose e whiskers, obtendo valores de 0,44, 0,49 e 0,39 (g mm h⁻¹ KPa⁻ m⁻²) respectivamente, estando de acordo com os resultados encontrados nesse estudo (0,498 g mm h⁻¹ KPa⁻¹ m⁻²).

O conhecimento da permeabilidade ao vapor de água é importante para definir materiais apropriados para elaboração de revestimentos, coberturas e filmes comestíveis para aplicação em alimentos, uma vez que o desafio da aplicação dessa tecnologia é reduzir a perda de umidade destes produtos para o ambiente. Em geral, filmes de derivados de celulose apresentam baixa barreira à umidade devido a sua característica hidrofílica (KESTER e FENNEMA, 1986), o que torna a incorporação de compostos lipídicos imprescindíveis para melhorar a resistência do material ao vapor de água. Analisando os resultados apresentados na Tabela 3, a combinação de uma fase hidrofílica (HPMC) e uma fase hidrofóbica (lipídios) garantiu a este revestimento comestível, uma PVA menor do que as permeabilidades obtidas para revestimentos elaborados a partir de outros materiais. Como exemplo, os valores de permeabilidade ao vapor de água descritos por Moraes et al. (2012) para filmes à base de alginato e carragena foram de 3,42 x10⁻⁷ g/m.Pa.h e 4,33 x10⁻⁷ g/m.Pa.h, respectivamente. Entretanto, as propriedades de barreira, como ao vapor de água não está associada exclusivamente a adição de substâncias hidrofóbicas, mas suas propriedades são resultantes da interação entre os diversos componentes que constituem a formulação de uma solução para obtenção de revestimentos.

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos para a análise de ângulo de contato dos revestimentos.

Tabela 4. Ângulo de contato dos líquidos padrões nos revestimentos comestíveis.

Revestimentos comestíveis		Água	Formamida	Diiodometano
С	Base	$15,47 \pm 2,54^{a}$	42,57 ± 2,15 ^a	$37,30 \pm 2,52^{a}$
	topo	$19,53 \pm 2,19^{a}$	$42,71 \pm 1,73^{a}$	$40,20 \pm 1,50^{ab}$
NC	Base	16,37 <u>+</u> 2,27 ^a	$40,22 \pm 2,91^{a}$	$42,87 \pm 2,25^{b}$
	topo	17,36 <u>+</u> 1,92 ^b	$40,30 \pm 2,79^{b}$	$42 \pm 1,37^{b}$
MC	Base	13,77 ^a + 2,05 ^a	$39,97 \pm 2,17^{a}$	$38,87 \pm 1,65^{a}$
	topo	17,92 <u>+</u> 1,61 ^b	37,88 <u>+</u> 1,59 ^b	38,53 ± 1,45 ^a

^{*}Letras iguais nas colunas para os mesmos parâmetros significam que as amostras não diferem significativamente (p<0,05).

Fonte: Próprio autor

As medidas dos ângulos de contato foram realizadas em ambos os lados dos revestimentos. Nas superfícies das amostras expostas ao ar (denominado de topo) e as superfícies dos revestimentos em contato com a placa (base). Analisando os resultados é possível observar que os menores ângulos obtidos foram entre a água e a superfície dos revestimentos com diferenças significativas (p<0,05) entre os revestimentos incorporados de curcumina em relação ao revestimento controle.

Em relação aos ângulos formados pela formamida (líquido de polaridade intermediária) houve diferença significativa (p<0,05) do revestimento controle (topo) em relação aos demais. Observando-se os ângulos formados pelo diiodomentano (apolar) nos revestimentos, percebe-se que os ângulos formados por esse líquido apresentaram valores próximos, entretanto os revestimentos com NC apresentaram ângulos maiores do que os revestimentos MC, isso implica que houve uma melhor incorporação de MC pois apresentou melhor afinidade por compostos apolares em relação ao revestimento NC.

Essa análise permite conhecer a interação, ou seja, a hidrofobicidade e hidrofilicidade da superfície. Rotta (2008) relata que quando a água entra em contato com outra superfície e apresenta um ângulo de contato menor que 90°, esta superfície apresenta interação com a água, sendo uma superfície considerada hidrofílica. Entretanto, se o contato da água com uma superfície formar um ângulo maior que 90°, isso evidencia a fraca interação da água com a superfície, tratando-se

então de um material com características hidrofóbicas. Os revestimentos analisados neste trabalho apresentaram ângulos menores que 90°C, demonstrando características hidrofílicas.

A partir dos ângulos de contato obtidos entre os revestimentos comestíveis e os líquidos padrões (água, formamida e diiodomentano) determinou-se a energia livre superficial do filme utilizando o modelo de Owens e Wendt (1969).

A Tabela 5 mostra os valores da energia livre superficial dos revestimentos comestíveis (C- controle, NC- de curcumina não tratada e MC- microcristais de curcumina) à base de HPMC.

Tabela 5. Energia livre superficial e suas componentes para os revestimentos comestíveis à base de HPMC (C- controle, NC- de curcumina não tratada e MC-microcristais de curcumina) utilizando o modelo de Owens e Wendt.

Reves	timentos tíveis	Energia Livre superficial (mN.m ⁻¹)	Componente Polar (mN.m ⁻¹)	Componente Dispersiva (mN.m ⁻¹)
С	Base	47,69 <u>+</u> 2,05 ^a	$6,62+1,65^{a}$	40,89 ± 1,29 ^a
	Topo	45,97 ± 1,04 ^a	$6,49 \pm 0,5^{a}$	$39,48 \pm 0,84^{ab}$
NC	Base	46,44 <u>+</u> 1,63 ^a	8,54 ⁺ 1,45 ^a	37,91 <u>+</u> 1,74 ^b
	Topo	46,61 ⁺ 1,42 ^a	$8,05 \pm 1,14^{a}$	$38,56 \pm 0,78^{a}$
MC	Base	48,20 ± 1,80°	$8,06 \pm 1,86^{a}$	$40,15 \pm 0,89^{a}$
	Topo	48,59 + 1,18 ^b	8,30 ⁺ 1,84 ^a	$40,30 \pm 0,78^{b}$

^{*}Letras iguais nas colunas para os mesmos parâmetros significam que as amostras não diferem significativamente (p<0,05).

Fonte: Próprio autor

A energia livre superficial dos revestimentos foi analisada utilizando-se os valores de ângulo de contato obtidos das superfícies expostas ao ar (topo) e as superfícies em contato com a placa (base). A energia livre superficial total dos revestimentos analisados apresenta valores na faixa de 45, 97 a 48,59 mN.m⁻¹. A energia livre é resultante de dois componentes: dispersivo e polar que, respectivamente, representa o aspecto hidrofóbico e hidrofílico da superfície do revestimento (FAHS et al., 2010). A partir dos resultados é possível observar que as componentes polares da energia livre superficial de ambos os revestimentos apresentaram valores menores do que as componentes dispersivas. Esse fato revela a tendência dos revestimentos a terem um caráter hidrofóbico.

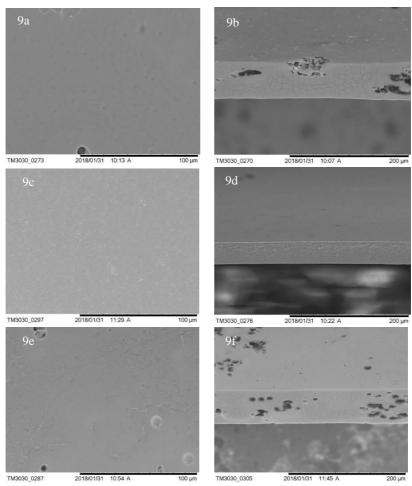
Os resultados obtidos mostram que a contribuição da componente polar para a energia livre superficial dos revestimentos foi menor para o

revestimento controle (6,49 mN.m⁻¹) e maior para o revestimento de MC (8,30 mN.m⁻¹).

4.1.2 Propriedades morfológicas dos revestimentos comestíveis

A análise de microscopia eletrônica de varredura viabiliza informações importantes sobre a homogeneidade e interação entre os componentes no revestimento, possibilitando uma discussão de resultados sobre o impacto da incorporação de curcumina e dos microcristais de curcumina nas estruturas desses revestimentos. Na figura 9 são apresentadas as micrografias da superfície e da seção transversal das formulações dos revestimentos.

Figura 9.Microscopia eletrônica de varredura dos revestimentos controle (9a e 9b), curcumina não tratada (9c e 9d) e microcristais de curcumina (9e e 9f).



(9a) - Superfície do filme controle, 1000x; (9b) - Seção transversal do filme controle, 500x; (9c) - Superfície do filme com curcumina não tratada, 1000x; (9d) - Seção transversal do filme com curcumina,500x; (9e) - Superfície do filme com microcristais de curcumina,1000x; (9f) - Seção transversal do filme com microcristais de curcumina, 500x.

Fonte: Próprio autor

Observando-se as superfícies do revestimento controle (figura 9a-9b) e de microcristais de curcumina (figura 9e-9f), observa-se

características semelhantes entre eles, exibindo superfícies pouco lisas, mas com a presença de algumas aberturas e ondulações.

A presença de aberturas pode ter sido ocasionada pela presença de bolhas que não foram efetivamente removidas. Essas características podem ser observadas nas seções transversais dos revestimentos. É possível verificar também a presença de algumas rachaduras ao longo da fratura do revestimento.

Villalobos et al., (2005) comenta que a reorganização do componente na matriz do filme ao longo da sua secagem, que define sua estrutura interna e superficial, expressa um papel importante nas propriedades ópticas do filme.

Em relação a formulação do revestimento com curcumina não tratada, na figura (9c e 9d) nota-se uma superfície com a presença de algumas cavidades (poros). A seção transversal do mesmo revestimento apresenta uma forma mais compacta, quando comparada com as demais.

Nos revestimentos incorporados com curcumina não tratada, as imagens das superfícies mostram que os revestimentos também apresentaram um aumento na heterogeneidade. Na estrutura interna verificou-se a formação de irregularidades e descontinuidades na matriz. O extrato de cúrcuma é menos solúvel em água, e tal característica pode ter promovido estas alterações em relação ao revestimento sem extrato.

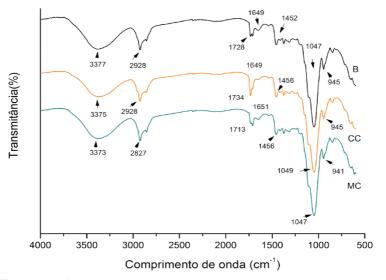
4.1.3 Propriedades dos revestimentos comestíveis

A espectroscopia de FTIR foi utilizada para examinar as possíveis interações da curcumina não tratada e dos microcristais de curcumina quando incorporado nos revestimentos. A espectroscopia FT-IR é uma técnica importante, largamente utilizada por proporcionar análise e estudo de mudanças químicas e físicas na estrutura molecular de materiais biológicos (SAKATA; YAMAGUCHI, 2011).

Para compreender melhor a interação entre os revestimentos incorporados com NC e MC e o revestimento controle, os espectros infravermelhos que são exibidos na Figura 10 foram analisados. Não ocorreu surgimento de novos picos, mostrando a completa interação entre os componentes adicionados na formulação dos revestimentos. Para os revestimentos incorporados com curcumina (NC e MC), os espectros mostram um ligeiro deslocamento da banda de absorção de 3377 (controle) para 3375 e 3373 (revestimento NC e MC, respectivamente). Esse deslocamento pode estar relacionado a presença

dos curcuminóides e mais especificamente a presença dos grupos hidroxila provenientes de suas estruturas químicas (BONDINI, 2014).

Figura 10. FTIR dos revestimentos controle (c) e com incorporação de curcumina não tratada (NC) e de microcristais de curcumina (MC).



Fonte: Próprio autor

Nos espectros há uma banda larga entre 3100 e 3600 cm-1, com um mínimo de 3373 cm-1, que segundo Espinel Villacrés; Flores; Gerschenson, (2014) está associado ao alongamento de grupos O--H, livre ou ligado via intra e intermolecular. Os espectros apresentaram bandas próximas de 2900 cm -1 (a 2928, 2928 e 2827 cm -1, especificamente) e estão relacionadas com à deformação axial das ligações CH em cadeias alifáticas, sendo bandas características do HPMC. O pico que aparece no 1720 cm -1 (1728, 1734, 1713) está relacionado ao alongamento C = O do grupo éster, e o espectro de 1650 cm-1 (1649 e 1651) é associado ao C = O do grupo cetona de acordo com HU et al., (2017).

Para revestimento de HPMC, na banda 1051 cm ⁻¹ (1047 e 1049 valores obtidos nesse trabalho) é encontrado o principal estiramento C-O, característica dos éteres (Hay et al., 2018). Os filmes NC e MC apresentaram picos de absorção semelhantes ao filme controle (C). Acredita-se que as interações de grupos funcionais da curcumina e dos

microcristais com à matriz nos filmes ocorridas foram simples, as quais não acarretaram em grandes alterações na estrutura polimérica.

4.2.3 Propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis

As propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis são importantes pela influência que exercem sobre o produto. Os resultados dos testes de tração quanto a tensão de ruptura, deformação e o módulo de Young encontram-se na Tabela 6.

Tabela 6. Propriedades mecânicas dos revestimentos comestíveis: Tensão de ruptura, Deformação, Módulo de Young.

Revestimentos comestíveis	С	NC	MC
Tensão de Ruptura (MPa)	8,43 ± 1,45 a	10,11 <u>+</u> 2,37 ^b	8,65 <u>+</u> 1,09 ^a
Alongamento (%)	47,93 <u>+</u> 5,05 ^a	$42,35 \pm 6,98$ b	45,39 <u>+</u> 7,61 ^{ab}
Módulo de Young (MPa)	156,23 <u>+</u> 16,46 ^a	145,73 <u>+</u> 16,52 ^a	153,82 <u>+</u> 16,75 ^a

C- revestimento controle; NC- revestimento de curcumina não tratada e MC-revestimentos de microcristais de curcumina. *Letras iguais nas linhas significam que as amostras não diferem significativamente (p<0,05).

Fonte: Próprio Autor

A tensão de ruptura é a resistência máxima fornecida pelos revestimentos quando submetidos a tração. Analisando os resultados, observa-se que a incorporação de microcristais de curcumina nos revestimentos não promoveu variações significativas (p<0,05) na tensão de ruptura, quando comparado com ao revestimento controle. O revestimento incorporado com curcumina não tratada apresentou maior resistência a ruptura, em relação aos demais, entretanto apresentou menor capacidade de se deformar e menor elasticidade. Isso sugere que a incorporação de curcumina não tratada no revestimento promoveu uma interação mais forte com a base polimérica do que a presença de microcristais que manteve as características próximas do revestimento controle.

Os valores obtidos para tensão de ruptura, deformação e módulo de Young nesse estudo encontram-se próximos aos reportados por López de Dicastillo et al.,(2016) que analisaram revestimento à base de um derivado de celulose (metilcelulose) reticulada com adição de extrato de baga chilena, obtiveram valores para tensão de ruptura,

deformação e módulo de Young de 6,3 a 10,3; 53 a 69 e 76 a 132, respectivamente.

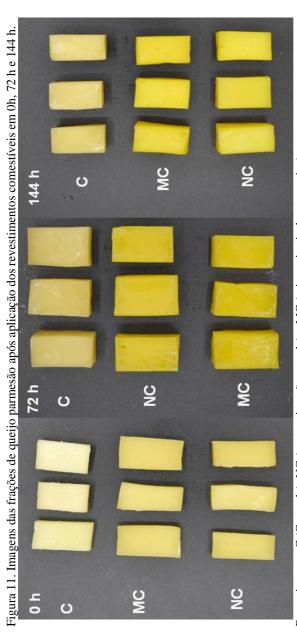
Segundo Tedesco, (2015) filmes à base de HPMC apresentam valores maiores para elongação e menores para tensão na ruptura, supostamente devido a sua interação com plastificantes e isso pode ser identificado nesse estudo. Entretanto, a literatura apresenta uma relação inversa desses parâmetros, ou seja valores maiores para tensão de ruptura e menores para deformação como pode ser observado em outras pesquisas (ATARÉS; PÉREZ-MASIÁ; CHIRALT, 2011).

A rigidez dos revestimentos é expressada através do Módulo de Young, e em relação aos resultados obtidos para os três revestimentos, verifica-se que não houve diferença significativa (p<0,05) entre os mesmos, isso reporta que a presença de curcumina e de microcristais não influenciou a capacidade elástica dos revestimentos, mostrando-se que é uma base polimérica coesa e resistente. A maioria dos revestimentos hidrocoloides possuem excelentes propriedades mecânicas, que são bastante úteis para produtos alimentares frágeis (BOURTOOM, 2008).

4.3 APLICAÇÃO DOS REVESTIMENTO EM QUEIJO PARMESÃO

Na aplicação de revestimentos comestíveis em matrizes alimentares, é importante analisar as características que os revestimentos apresentam, bem como as características da matriz a ser aplicado e a interação entre ambos.

Tendo em vista que a curcumina é um condimento e pode ser utilizado em alimentos com o intuito de atribuir cor e sabor, a sua incorporação em revestimentos comestíveis é desejável para aplicação em matrizes alimentares, de maneira que essas características sensoriais sejam positivas e aceitáveis para agregar valor ao produto. Deste modo, o queijo mostra-se como uma matriz alimentar propícia para a aplicação destes revestimentos comestíveis tanto para servir de barreira a contaminação microbiológica, quanto para a atribuição de cor, sabor e propriedades funcionais. A Figura 11 apresenta as frações de queijo parmesão que foram submetidos a aplicação dos revestimentos comestíveis.



Revestimentos C (Controle), NC (curcumina não tratada) e MC (microcristais de curcumina) Fonte: Próprio Autor

Inicialmente, os testes foram realizados em queijo mussarela fatiado, mas devido ao alto teor de água e gordura desse tipo de queijo, houve dissolução e solubilização do revestimento no queijo. Assim, optou-se pelo queijo parmesão, no qual, apresenta uma boa matriz para aplicação dos revestimentos incorporados de curcumina não tratada e microcristais de curcumina, devido ao seu baixo conteúdo de umidade.

Os queijos, os quais são mostrados na figura, foram analisados com 0 h, (imediatamente após a aplicação), 72 h e com 144 h após a aplicação dos revestimentos. Observando as figuras, verifica-se visualmente a migração da curcumina não tratada e dos microcristais dos revestimentos para a superfície do queijo parmesão, através da intensificação da cor amarela ao longo das horas decorridas. Entretanto, não é possível identificar visualmente se houve diferença na migração de curcumina e de microcristais de curcumina nos queijos.

Os parâmetros de cor, L*, a* e b* dos revestimentos estão dispostos na Tabela 6, assim como os valores obtidos no cálculo da diferença total de cor ΔE^* , em que foi calculado a diferença de cor dos revestimentos incorporados em relação ao controle.

A cor é uma propriedade primordial dos revestimentos destinado a embalagem de alimentos, sendo utilizado como um critério para avaliar a qualidade, pois é um parâmetro que influencia na aceitação e na decisão de compra dos consumidores (KUBO et al., 2013; MARCOS et al., 2010).

A análise dos resultados revela que a incorporação de curcumina e de microcristais de curcumina provocou uma redução na luminosidade L* e um aumento no parâmetro a*, denotando um aumento da coloração tendendo ao "vermelho" dos queijos nos três dias quando comparado ao controle. O parâmetro L* está relacionado com a distinção entre uma cor clara de uma escura, (BIERHALZ, 2014), variando de 0 (preto) a 100 (branco).

Takeuchi (2012) estudou a incorporação de óleo resina de açafrão e montimorilonita em revestimentos de acetato de celulose e relatou a redução do mesmo parâmetro (L* luminosidade) em sua pesquisa, associando a redução com a incorporação dos compostos nos revestimentos.

Tabela 7. Parâmetros de cor L*, a* e b* dos revestimentos de HPMC (C),						
HPMC com curcumina não tratada (NC) e HPMC com microcristais de						
curcumina (MC), e a diferença total de cor entre os revestimentos (ΔE^*).						

Revestimentos	hora	L*	a*	b*	ΔE*
С		83,84 ± 1,18 a	$-4,30^{a} \pm 0,43^{a}$	36,64 ⁺ 2,60 ^a	0,90
NC	0	77,72 <u>+</u> 1,42 ^b	$-5,32 \pm 0,26$ b	$53,85 \pm 2,30^{b}$	18,29
MC	U	75,59 <u>+</u> 2,13 ^b	-5,94 <u>+</u> 0,18 °	54,19 <u>+</u> 2,80 ^b	19,45
C		89,54 <u>+</u> 2,69 a	-5,74 <u>+</u> 0,52 ^a	39,96 <u>+</u> 2,79 ^a	0,75
NC	72	79,53 <u>+</u> 2,79 ^b	-7,02 <u>+</u> 0,69 ^b	$72,93 \pm 2,76^{\text{ b}}$	34,48
MC	12	82,93 <u>+</u> 1,97 ^b	-7,89 <u>+</u> 0,44 °	$74,06 \pm 2,60^{\text{ b}}$	34,80
C		93,42 <u>+</u> 0,37 ^a	$-5,88 \pm {}^{0},03$ a	34,87 + 0,89 a	0,63
NC	144	86,19 <u>+</u> 2,50 ^b	-9,79 <u>+</u> 0,94 ^b	68,56 <u>+</u> 3,38 ^b	33,98
MC	144	86,19 ± 2,33 ^b	-10,42 <u>+</u> 0,91 ^b	69,34 <u>+</u> 2,15 ^b	34,96

Médias com letras iguais em cada coluna (em cada tempo de análise) indicam que não há diferença significativa (p< 0,05) de acordo com o teste de Tukey.

Fonte: Próprio Autor

Com relação ao parâmetro b*, os valores obtidos indicam que com a adição dos compostos (curcumina e microcristais de curcumina), houve a intensificação significativa da cor amarela nos três períodos analisados em relação ao controle.

Pelo modelo de cores CIE L*a*b* determinou-se a diferença de cor que foi calculada a partir do revestimento controle em relação aos revestimentos incorporados com NC e MC (nos tempos de análise 0 h, 72 h e 144 h). É possível observar que houve uma diferença de cor entre as amostras de revestimentos incorporadas de curcumina (NC e MC), quando comparado ao revestimento controle em todos as horas de análise, destacando-se que a diferença obtida em 72 h foi quase o dobro do valor (34,48 e 34,80) obtido no tempo de 0 h (18,29 e 19,45 para NC e MC, respectivamente).

Por se tratar de um composto polifenólico que pode agregar valor nutricional ao produto, a intensificação da cor dos queijos pela incorporação de curcumina e microcristais de curcumina é uma resposta positiva para o objetivo proposto no presente estudo.

4.3.1 Extração da curcumina do queijo parmesão

A análise de cor permitiu a visualização da migração da curcumina não tratada e dos microcristais de curcumina dos revestimentos para o queijo parmesão. É importante, e se faz necessário a quantificação desses teores de curcumina e de microcristais no queijo,

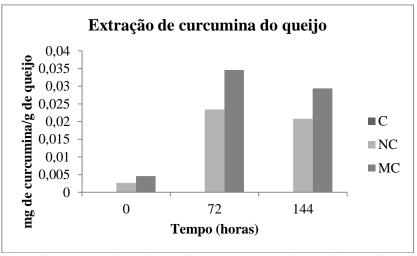
obtidos pela migração. A quantificação foi feita utilizando a espectrofotometria, em que a curcumina presente no queijo (curcumina resultante da migração do revestimento para o queijo) foi extraída em solvente (etanol 100%).

De cada formulação formadora de revestimento (100g de solução), obteve-se 5 revestimentos, e como já foi mencionado, em cada formulação foi adicionado soluções de 0,3 mg/ml de curcumina/microcristais de curcumina nos revestimentos. Assim cada revestimento comestível, possui um valor teórico de 6 mg dos compostos incorporados. Cada revestimento foi dividido em quatro partes, e cada parte foi utilizada para envolver uma fração de queijo parmesão.

Em uma embalagem ativa, ao atingir a migração máxima, um composto antioxidante começa a diminuir por causa do seu consumo por sequestro dos radicais livres a partir dos ácidos graxos iniciar processo de oxidação (CARVALHO et al., 2017; GRANDAet al., 2009).

A Figura 12 apresenta o comportamento da migração da curcumina não tratada e dos microcristais do revestimento para o queijo parmesão.

Figura 12. Teores de curcumina e microcristais de curcumina obtido em queijo parmesão migrada do recobrimento



C-revestimento controle; NC- revestimento com curcumina e MC- revestimento com microcristais de curcumina

Fonte: Próprio Autor

Através dos teores obtidos da extração da curcumina e dos microcristais migrados dos revestimentos para o queijo, é possível observar que em ambas as horas analisadas (72 h e 144 h) os microcristais obtiveram melhores valores para a migração, comparandose com os valores referente a extração de curcumina não tratada, evidenciando a efetividade do método adotado para tornar a curcumina mais disponível, ou seja a efetividade na redução de tamanho das partículas de curcumina em microcristais de curcumina que proporcionou melhor resultado de migração da curcumina incorporada no revestimento para o queijo.

Entretanto, verificou-se uma redução dos teores de curcumina não tratada e de microcristais de curcumina extraídos com 144 h, comparando-se com os valores obtidos para 72 h, essa redução pode ser devida a interações da cucumina e de microcristais com os componentes do queijo, interações com a gordura, por exemplo.

Tendo em vista os bons resultados de migração, é esperado que os revestimentos de hpmc incorporados com microcristais de curcumina possam ser utilizados em embalagens afim de prevenir a contaminação microbiana e a oxidação em alimentos sem oferecer risco para o consumidor, além de contribuir para a ingestão de antioxidades. Entretanto, necessita-se mais estudos com outras concentrações de curcumina e microcristais de curcumina.

5 CONCLUSÃO

A técnica de antissolvente foi eficiente para produzir microcristais de curcumina em que a redução no tamanho de partícula favoreceu a incorporação e distribuição do bioativo no revestimento comestível à base de celulose. Não houve mudança na estrutura química do composto após na forma de microcristais, houve apenas mudança na temperatura de fusão.

A incorporação de curcumina na forma de microcristais no revestimento a base de HPMC reduziu a sua permeabilidade ao vapor de água dos revestimentos, resultado importante que mostra a importância do tratamento 'prévio' da curcumina para aplicação em alimentos. As propriedades mecânicas e térmicas dos revestimentos não diferiram entre si e a estrutura da curcumina foi mantida após a incorporação nos revestimentos. Após a aplicação sobre queijo parmesão foi observado pela análise de cor e teor de curcumina o processo de migração do composto do revestimento para a amostra.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Incorporar curcumina encapsulada em revestimentos à base de HPMC:

Fazer filmes reticulados e analisar o efeito da reticulação nas propriedades dos mesmos;

Aumentar a quantidade de formulações de filmes variando a concentração de curcumina, microcristias de curcumina e curcumina encapsulada;

Analisar o impacto da migração quanto a qualidade microbiológica, quantificação de antioxidantes e análise sensorial para obter a aceitação do produto.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQ Associação Brasileira das Indústrias de Queijos. **Avanços e perspectivas da indústria brasileira de queijo, 2011.** Disponível em: http://www.abiq.com.br/imprensa_ler.asp?codigo=1003&codigo_catego ria=2&codigo_subcategoria=17. Acessado em 10 de novembro de 2017.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL AGRICULTURAL CHEMISTS. Official methods of analysis, 17 ed. Arlington, vol.2, 2002.

AGGARWAL, B.; HARIKUMAR, K. **NIH Public Access**. [s.l: s.n.]. v. 41

ANAND, P. et al. Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises reviews Bioavailability of Curcumin: Problems and Promises. **Molecular Pharmacology**, v. 4, n. November, p. 807–818, 2007.

ANAND, P. et al. Curcumin and cancer: An "old-age" disease with an "age-old" solution. **Cancer Letters**, v. 267, n. 1, p. 133–164, 2008.

AOUADA, M. R. DE M. Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos. p. 138, 2009.

ARAÚJO, C. C.; LEON, L. L. Biological activities of Curcuma longa L. **Memórias do Instituto Oswaldo Cruz**, v. 96, n. 5, p. 723–8, 2001.

ARZATE-VÁZQUEZ, I. et al. Image Processing Applied to Classification of Avocado Variety Hass (Persea americana Mill.) During the Ripening Process. **Food and Bioprocess Technology**, v. 4, n. 7, p. 1307–1313, 2011.

ASTM. Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, D 882. **American Society for Testing and Materials**, v. 14, p. 10 p., 2002.

ASTM E96M-10. Standard Test Method for Water Vapor Transmission

of Materials. **American Society for Testing and Materials**, Philadelphia, PA. 1995.

ATARÉS, L.; PÉREZ-MASIÁ, R.; CHIRALT, A. The role of some antioxidants in the HPMC film properties and lipid protection in coated toasted almonds. **Journal of Food Engineering**, v. 104, n. 4, p. 649–656, 2011.

BARRETO, P. L. M. Propriedades Físico-Químicas de Soluções

- Formadoras e de Filmes de Caseinato de Sódio Plastificados com Sorbitol. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- BIERHALZ, C. K. **Desenvolvimento de biofilmes de alginato** impregnados com natamicina e aferição de seu potencial antimicótico. Tese de doutorado , Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2014.
- BILBAO-SAINZ, C. et al. HPMC reinforced with different cellulose nano-particles. **Carbohydrate Polymers**, v. 86, n. 4, p. 1549–1557, 2011.
- KALE, B.B. et al. Recent advancements in particle engineering techniques FOR. **Research Gate**, n. May, 2014.
- BODINI, R. B. Desenvolvimento de filmes de desintegração oral incorporados com extratos de erva baleeira (Cordia verbenacea) e cúrcuma (Curcuma longa). Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Pirassununga, 2015.
- BOURTOOM, T. Review Article Edible films and coatings: characteristics and properties. **International Food Research Journal**, v. 15, n. 3, p. 237–248, 2008.
- BURDOCK, G. A. Safety assessment of hydroxypropyl methylcellulose as a food ingredient. **Food and Chemical Toxicology**, v. 45, n. 12, p. 2341–2351, 2007.
- BUZANELLO, R. A. DA S. Nanoencapsulação de curcumina em polímeros biodegradáveis / biocompatíveis. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Fedetal do Paraná, Campo Mourão/Medianeira, 2013.
- CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polimeros: Um texto básico para tecnológos e engenheiros. 2a ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.
- CAO, G., WANG, Y., Nanoestruturas e nanomateriais síntese, propriedades e aplicações, 2º ed. **World Scientific**, Londres, 2011.
- CARVALHO, D. et al. Filme ativo de acetato de celulose incorporado com nanosuspensão de curcumina. **Polímeros**, v.27, n. 7, p 70-76, 2017.
- CECILIO FILHO, A. B. et al. Cúrcuma: planta medicinal, condimentar e de outros usos potenciais. **Ciência Rural**, v. 30, n. 1, p. 171–177,

2000.

CERQUEIRA, M. A. et al. Functional polysaccharides as edible coatings for cheese. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 1456–1462, 2009.

COMA, V. Bioactive packaging technologies for extended shelf life of meat-based products. **Meat Science**, v. 78, n. 1–2, p. 90–103, 2008.

DOW. **METHOCEL Cellulose Ethers: Technical Handbook**. USA: Dow Chemical Company, 2012.

EDGAR, K. J. et al. Advances in cellulose ether performance and application. **Prog. Polym. Sci.**, v. 26, p. 1605–1688, 2001.

ESPINEL VILLACRÉS, R. A.; FLORES, S. K.; GERSCHENSON, L. N. Biopolymeric antimicrobial films: Study of the influence of hydroxypropyl methylcellulose, tapioca starch and glycerol contents on physical properties. **Materials Science and Engineering C**, v. 36, n. 1, p. 108–117, 2014.

FAGUNDES, C. et al. Hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings formulated with antifungal food additives to reduce alternaria black spot and maintain postharvest quality of cold-stored cherry tomatoes. **Scientia Horticulturae**, v. 193, p. 249–257, 2015.

FAHS, A. et al. Hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) formulated films: Relevance to adhesion and friction surface properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 1, p. 105–114, 2010.

FAJARDO, P. et al. Evaluation of a chitosan-based edible film as carrier of natamycin to improve the storability of Saloio cheese. **Journal of Food Engineering**, v. 101, n. 4, p. 349–356, 2010.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science and Technology**, v. 22, n. 6, p. 292–303, 2011.

FERREIRA, A. H. Efeito da adição de surfactantes e do ajuste de pH sobre filmes a base de gelatina, triacetina, ácidos graxos e ceras de carnaúba e de cana-de-açúcar. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.

GANIARI, S.; CHOULITOUDI, E.; OREOPOULOU, V. Edible and active films and coatings as carriers of natural antioxidants for lipid food. **Trends in Food Science and Technology**, v. 68, p. 70–82, 2017.

- GARCIA-ALLOZA, M. et al. Curcumin labels amyloid pathology in vivo, disrupts existing plaques, and partially restores distorted neurites in an Alzheimer mouse model. **Journal of Neurochemistry**, v. 102, n. 4, p. 1095–1104, 2007.
- GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Microstructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. **Starch/Staerke**, v. 52, n. 4, p. 118–124, 2000.
- GHOSH, S.; BANERJEE, S.; SIL, P. C. The beneficial role of curcumin on inflammation, diabetes and neurodegenerative disease: A recent update. **Food and Chemical Toxicology**, v. 83, p. 111–124, 2015.
- GRANDA-RESTREPO, D. M.; PERALTA, E.; TRONCOSO-ROJAS, R.; SOTO-VALDEZ, H. Release of antioxidants from co-extruded active packaging developed for whole milk powder. **International Dairy Journal**, v. 19, n. 8, p. 481-488, 2009.
- GUILBERT, S.; GONTARD, N.; GORRIS, L. G. M. Prolongation of the Shelf-life of Perishable Food Products using Biodegradable Films and Coatings. **LWT Food Science and Technology**, v. 29, n. 1–2, p. 10–17, 1996.
- GUNES, H.; GULEN, D.; MUTLU, R.; GUMUS, A.; TAS, T.; TOPKAYA, A. E. Antibacterial effects of curcumin: An in vitro minimum inhibitory concentration study. **Toxicology and Industrial Health**, v. 32, n. 5, p 246–250, 2013.
- HAY, W. T. et al. Improved hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) films through incorporation of amylose-sodium palmitate inclusion complexes. **Carbohydrate Polymers**, v. 188, n. September 2017, p. 76–84, 2018.
- MANTILLA, H. D. R. Estudo da cristalização da sacarose com adição de antissolvente. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013.
- HU, L. et al. Preparation, characterization, and in vivo evaluation of injectable long-acting curcumin microcrystal. **Particulate Science and Technology**, v. 6351, n. February, p. 1–7, 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, n. 11, p 1316-1326, 2017.

- HWANG, S. W. et al. Migration of α -tocopherol and resveratrol from poly(L-lactic acid)/starch blends films into ethanol. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 4, p. 814–828, 2013.
- IM, K., Maliakel, A., Kumar, D., Maliakel, B., Kuttan, R. Improved blood-brain-barrier permeability and tissue distribution following the oral administration of a food-grade formulation of curcumin with fenugreek **fibre.Journal of functional foods**, v.14, p 215-225, 2015.
- IMRAN, M. et al. Cellulose derivative based active coatings: Effects of nisin and plasticizer on physico-chemical and antimicrobial properties of hydroxypropyl methylcellulose films. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, n. 2, p. 219–225, 2010.
- JOYE, I.J.,; MCCLEMENTS, D.J. Production of nanoparticles by antisolvent precipitation for use in food systems. **Trends in Food Science** & **Technology**, v.34, n. 24, p. 109-123, 2013.
- KAKRAN, M. et al. Preparation of nanoparticles of poorly water-soluble antioxidant curcumin by antisolvent precipitation methods. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 14, n. 3, 2012.
- KANT, V. et al. Antioxidant and anti-inflammatory potential of curcumin accelerated the cutaneous wound healing in streptozotocin-induced diabetic rats. **International Immunopharmacology**, v. 20, n. 2, p. 322–330, 2014.
- KARADAG, A.; OZCELIK, B.; HUANG, Q. Quercetin nanosuspensions produced by high-pressure homogenization. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 62, n. 8, p. 1852–1859, 2014.
- KESTER, J.J.; FENNEMA, O.R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**, v. 40, n. 12, p. 47-59, 1986.
- KETRON, A. C.; GORDON, O. N; SCHNEIDER, C.; OSHEROFF, N. Oxidative metabolites of curcumin poison human type II topoisomerases. **Biochemistry**.v.52, n.7, p 221–227,2014.
- KUBO, M. T. K. et al. Transference of lutein during cheese making, color stability, and sensory acceptance of prato cheese. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 33, n. SUPPL. 1, p. 82–88, 2013.
- KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. **Food Technology**, 1997.

- LI, Y.; ZHANG, T. Targeting cancer stem cells by curcumin and clinical applications. **Cancer Letters**, v. 346, n. 2, p. 197–205, 2014.
- LONARE, A. A.; PATEL, S. R. Antisolvent Crystallization of Poorly Water Soluble Drugs. **International Journal of Chemical Engineering and Applications**, v. 4, n. 5, p. 337–341, 2013.
- LÓPEZ DE DICASTILLO, C. et al. Antioxidant films based on cross-linked methyl cellulose and native Chilean berry for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 1052–1060, 2016.
- MAHMOOD, K. et al. Recent developments in curcumin and curcumin based polymeric materials for biomedical applications: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 81, p. 877–890, 2015.
- MARCOS, B. et al. Physical performance of biodegradable films intended for antimicrobial food packaging. **Journal of Food Science**, v. 75, n. 8, p. 502–507, 2010.
- MERISKO-LIVERSIDGE, E. M.; LIVERSIDGE, G. G. Drug Nanoparticles: Formulating Poorly Water-Soluble Compounds. **Toxicologic Pathology**, v. 36, n. 1, p. 43–48, 2008.
- MORAES, K. S. Influência da atmosfera modificada e cobertura comestível na qualidade de physalis (Physalis peruviana l.) armazenada em diferentes temperaturas. Tese de doutorado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
- OSORIO-TOBÓN, J. F. et al. Extraction of curcuminoids from deflavored turmeric (Curcuma longa L.) using pressurized liquids: Process integration and economic evaluation. **Journal of Supercritical Fluids**, v. 95, p. 167–174, 2014.
- OWENS, D. K.; WENDT, R. C. Estimation of the surface free energy of polymers. **Journal Application of Polymers Science,** v. 13, p. 1741, 1969.
- PATHAK, L.; KANWAL, A.; AGRAWAL, Y. Curcumin loaded self assembled lipid-biopolymer nanoparticles for functional food applications. **Journal of Food Science and Technology**, v. 52, n. 10, p. 6143–6156, 2015.
- PAYET, L. et al. Self-Diffusion in Chitosan Networks: From a Gel Gel Method to Fluorescence Recovery after Photobleaching by Fringe Pattern. **Macromolecules** p. 9376–9381, 2008.

- PERRY, K. S. P. Queijos: Aspectos químicos, bioquímicos e microbiológicos. **Quimica Nova**, v. 27, n. 2, p. 293–300, 2004.
- PINTO, M. D. F. F. V. L. Gelificação de polímeros derivados da celulose. p. 76, 2007.
- PRASAD, S. et al. Curcumin, a component of golden spice: From bedside to bench and back. **Biotechnology Advances**, v. 32, n. 6, p. 1053–1064, 2014.
- RECHARLA, N. et al. Novel technologies to enhance solubility of food-derived bioactive compounds: A review. **Journal of Functional Foods**, v. 39, p. 63–73, 2017.
- PURKAYASTHA, S.; BERLINERB, A.; FERNANDOA, S.S; RANASINGHEA, B.; RAYA,I.; TARIQA, H.; BANERJEEA, P. Curcumin blocks brain tumor formation. **Brain Research**, v.1266, p. 130–138, 2009.
- ROTTA, J., Universidade Federal De Santa Catarina Programa De Pós-Graduação Em Ciência e Tecnologia Dos Alimentos Propriedades Físico-Químicas De Soluções Formadoras E De Filmes De Quitosana E. **Universidade Federal De Santa Catarina**, 2008.
- SADEGHI, F. et al. Antisolvent precipitation technique: A very promising approach to crystallize curcumin in presence of polyvinyl pyrrolidon for solubility and dissolution enhancement. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 147, p. 258–264, 2016.
- SAKATA, Y.; YAMAGUCHI, H. Effects of calcium salts on thermal characteristics of hydroxypropyl methylcellulose films. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 357, n. 4, p. 1279–1284, 2011.
- SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, L. et al. Study of the release of limonene present in chitosan films enriched with bergamot oil in food simulants. **Journal of Food Engineering**, v. 105, n. 1, p. 138–143, 2011.
- SHARMA, R. A.; GESCHER, A. J.; STEWARD, W. P. Curcumin: The story so far. **European Journal of Cancer**, v. 41, n. 13, p. 1955–1968, 2005.
- SHARMA, M.; DHAMGAYE, S.; SINGH, A.; PRASAD, R., Lipidome analysis reveals antifungal polyphenol curcumin affects membrane lipid homeostasis. **Front Biosci (Elite Ed).** v.4,n. 14, p. 1195–1209, 2013.
- SHEHZAD, A.; WAHID, F.; LEE, Y. S. Curcumin in cancer

- chemoprevention: Molecular targets, pharmacokinetics, bioavailability, and clinical trials. **Archiv der Pharmazie**, v. 343, n. 9, p. 489–499, 2010.
- SUN, B. et al. Linear dextrin as curcumin delivery system: Effect of degree of polymerization on the functional stability of curcumin. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 911–920, 2017.
- SUETH-SANTIAGO, V., et al. Curcumina, o pó dourado do açafrão-daterra: introspecções sobre química e atividades biológicas. **Quim. Nova**, Vol. 38, No. 4, 538-552, 2015.
- TAKEUCHI, A. P. Caracterização antimicrobiana de componentes do açafrão (*curcuma longa l.*) e elaboração de filmes ativos com montimorilonita e óleo resina de açafrão. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.
- TEDESCO, M. P. Desenvolvimento e caracterização de matrizes poliméricas como veículo de componentes ativos do extrato etanólico da película de amendoim. Dissertassão de mestrado, Universidade de São Paulo Faculdade de Zootecnia e Engenharia De Alimentos, Pirassununga, 2015.
- THARANATHAN, R. N.; MAHADEVAMMA, S. Grain legumes A boon to human nutrition. **Trends in Food Science and Technology**, v. 14, n. 12, p. 507–518, 2003.
- THORAT, A. A.; DALVI, S. V. Particle formation pathways and polymorphism of curcumin induced by ultrasound and additives during liquid antisolvent precipitation. **CrystEngComm**, v. 16, n. 48, p. 11102–11114, 2014.
- TOSATI, J. V. et al. Antimicrobial Effect of Edible Coating Blend Based on Turmeric Starch Residue and Gelatin Applied onto Fresh Frankfurter Sausage. **Food and Bioprocess Technology**, v. 10, n. 12, p. 2165–2175, 2017.
- TOSATI, J. V. et al. Light-activated antimicrobial activity of turmeric residue edible coatings against cross-contamination of Listeria innocua on sausages. **Food Control**, v. 84, p. 177–185, 2018.
- VILLALOBOS, R. et al. Gloss and transparency of hydroxypropyl methylcellulose films containing surfactants as affected by their microstructure. **Food Hydrocolloids**, v. 19, n. 1, p. 53–61, 2005.

- VIRIDÉN, A. et al. Model drug release from matrix tablets composed of HPMC with differentsubstituent heterogeneity. **International Journal of Pharmaceutics** v.401, p. 60–67, 2010.
- WU, J. et al. Properties and antimicrobial activity of silver carp (Hypophthalmichthys molitrix) skin gelatin-chitosan films incorporated with oregano essential oil for fish preservation. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 2, n. 1, p. 7–16, 2014.
- YADAV, D.; KUMAR, N. Nanonization of curcumin by antisolvent precipitation: Process development, characterization, freeze drying and stability performance. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 477, n. 1–2, p. 564–577, 2014.
- YEN, F. L. et al. Curcumin nanoparticles improve the physicochemical properties of curcumin and effectively enhance its antioxidant and antihepatoma activities. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 12, p. 7376–7382, 2010.
- ZHANG, P.; ZHAO, Y.; SHI, Q. Characterization of a novel edible film based on gum ghatti: Effect of plasticizer type and concentration. **Carbohydrate Polymers**, v. 153, p. 345–355, 2016.
- ZHANG, Y.; HAN, J. H. Sorption isotherm and plasticization effect of moisture and plasticizers in pea starch film. **Journal of Food Science**, v. 73, n. 7, 2008.
- ZHONGFA, L.; CHIU, M.; WANG, J.; CHEN, W.; YEN, W.; FAN-HAVARD, P.; YEE, L. D.; CHAN, K. K. Enhancement of curcumin oral absorption and pharmacokinetics of curcuminoids and curcumin metabolites in mice. **Cancer Chemother Pharmacol.** v. 69, n.11, p 679–689, 2012.