

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS

Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel

Departamento de Ciência e Tecnologia Agroindustrial

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Encapsulação de curcumina em fibras e cápsulas de amido de batata por
mecanismos eletrohidrodinâmicos**

Juliani Buchveitz Pires

Bacharela em Nutrição

Pelotas, 2021

Juliani Buchveitz Pires

**Encapsulação de curcumina em fibras e cápsulas de amido de batata por
mecanismos eletrohidrodinâmicos**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Alimentos.

Comitê de Orientação:

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias - UFPel

Prof^a. Dr^a. Elessandra da Rosa Zavareze – UFPel

Prof^a. Dr^a. Dianini Hüttner Kringel – UDESC

Pelotas, 2021

Universidade Federal de Pelotas / Sistema de Bibliotecas
Catalogação na Publicação

P667e Pires, Juliani Buchveitz

Encapsulação de curcumina em fibras e cápsulas de amido de batata por mecanismos eletrohidrodinâmicos / Juliani Buchveitz Pires ; Alvaro Renato Guerra Dias, orientador ; Elessandra da Rosa Zavareze, Dianini Hüttner Kringel, coorientadoras. — Pelotas, 2021.

54 f. : il.

Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, 2021.

1. Compostos bioativos. 2. Cúrcuma. 3. *Electrospinning*. 4. *Electrospraying*. 5. Amido nativo. I. Dias, Alvaro Renato Guerra, orient. II. Zavareze, Elessandra da Rosa, coorient. III. Kringel, Dianini Hüttner, coorient. IV. Título.

CDD : 664

Elaborada por Gabriela Machado Lopes CRB: 10/1842

Banca examinadora:

Prof. Dr. Alvaro Renato Guerra Dias (Orientador)

Prof^a. Dr^a. Caroline Dellinghausen Borges

Prof^a. Dr^a. Vânia Zanella Pinto

Dr^a. Laura Martins Fonseca

**Dedico este trabalho aos meus pais Jozane e
Delamar e ao meu namorado Ronieli.**

Agradecimentos

Agradeço a Deus, pela vida, por guiar meu caminho me contemplando com saúde e sabedoria para enfrentar os obstáculos que surgem durante a caminhada e por colocar pessoas especiais no meu caminho.

Agradeço imensamente as pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, Jozane e Delamar, por todo carinho e amor incondicional que me proporcionam e por sempre acreditarem em mim e se empenharem ao máximo para tornarem meus sonhos realidade. Vocês são tudo para mim, meus exemplos, sou extremamente grata a Deus por ter me proporcionado a honra de ser sua filha. Ao meu namorado, Ronieli, por estar sempre ao meu lado, mesmo nos momentos difíceis, pelo amor, carinho e companheirismo. Agradeço muito a vocês três por acreditarem em mim e me incentivarem sempre nos meus sonhos e ajudarem a torná-los realidade. Amo muito vocês! Essa conquista é nossa e sem vocês nada disso seria possível!

Aos meus sogros e demais familiares que torceram por mim, me ajudaram a chegar até aqui e me apoiaram, meu muito obrigada!

Ao meu orientador, Alvaro Dias, por toda confiança depositada em mim e em meu trabalho, por todos os ensinamentos, apoio, incentivo e por me dar autonomia no desenvolvimento do trabalho. A minha co-orientadora, Elessandra Zavareze, por todo carinho que sempre teve comigo, pelos ensinamentos e palavras de incentivo. Obrigada por me ajudarem a crescer como profissional e principalmente como pessoa, por se preocuparem com o bem-estar no ambiente de trabalho, por estarem sempre disponíveis para me ajudar, pelo respeito e por serem mais do que orientadores, amigos. Agradeço também pela preocupação que sempre tiveram comigo, e por sempre terem uma palavra amiga nos momentos difíceis. Vocês são profissionais e pessoas que admiro muito. Obrigada por tudo!

À minha co-orientadora Dianini Kringel, por me auxiliar desde o início do mestrado a enfrentar os desafios que surgiam, pela amizade, pelas conversas de incentivo e por acreditar em mim e no meu trabalho.

Aos meus colegas e amigos, Felipe, Estefânia, Thauana, Rosane, Tati, Jéssica, Francine, Letícia, Elder, Wyller e Lucas, por toda ajuda, amizade, conversas e

momentos de descontração. Vocês foram muito importantes durante a minha caminhada no mestrado, assim como para meu crescimento profissional e pessoal.

À Laura Fonseca, que sempre esteve disponível para me ajudar e para tirar dúvidas, com tanta paciência, atenção e carinho. Obrigada pela amizade e por ter me ajudado a chegar até aqui, pois com certeza você foi essencial para realização deste trabalho, além de me ensinar muito durante esses dois anos.

À Helen Hackbart, pela amizade, ensinamentos e disponibilidade em me acompanhar em pleno domingo nas atividades no campus.

Aos demais colegas e estagiários do PPGCTA, que tive o privilégio de conviver e conversar durante esse período. Certamente pude aprender um pouquinho com cada um de vocês.

Agradeço a Meri, responsável pela limpeza do departamento, pelas conversas, momentos de descontração e pelo trabalho que desenvolve. Obrigada por proporcionar momentos de descontração e alegria.

Aos professores do PPGCTA, por todos os ensinamentos, em especial a professora Adriana, pela disposição na colaboração com este trabalho. À UFPEL, FAPERGS, CAPES, CNPq e aos funcionários do CEME-SUL (FURG) que sempre estiveram dispostos a colaborar com a realização das análises de microscopia.

À minha psicóloga, Josiane, por me ajudar a acreditar mais em mim e na minha capacidade, por me ouvir e me entender nos momentos difíceis, por não invalidar os meus problemas e me auxiliar a enxergá-los de uma forma mais leve. Obrigada pelas conversas e apoio!

À todos que de alguma forma me ajudaram e torceram por mim, fica minha gratidão, pois sozinha não teria chegado a lugar algum. A todos, meu MUITO OBRIGADA!

Resumo

PIRES, Juliani Buchveitz. **Encapsulação de curcumina em fibras e cápsulas de amido de batata por mecanismos eletrohidrodinâmicos**. 2021. 54 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Faculdade de Agronomia Eliseu Maciel, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2021.

A encapsulação de curcumina em uma matriz polimérica de baixo custo, abundante e biodegradável foi abordada neste estudo. O objetivo deste trabalho foi encapsular a curcumina em diferentes concentrações (0; 0,5; 0,75 e 1% p/p) em fibras e cápsulas de amido nativo de batata pelos processos de *electrospinning* e *electrospraying*. Inicialmente foram avaliadas diferentes condições para produção de fibras e cápsulas de amido, variando a concentração de polímero e o tempo de descanso da solução polimérica. As condições utilizadas para encapsulação de curcumina foram de 20% amido/24 h e 10% amido/48 h, para fibras e cápsulas, respectivamente. Foram avaliadas a morfologia e a distribuição de tamanho, os espectros de FTIR, as propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA), a eficiência de encapsulação, a resistência térmica e propriedades antioxidantes. A produção de fibras homogêneas, cilíndricas e sem *beads* foi obtida com a incorporação de 0,75% de curcumina nas soluções poliméricas, enquanto as concentrações de 0,5 e 1% formaram fibras com a presença de *beads* e para as cápsulas foram observadas morfologias uniformes independentemente da concentração do composto. As fibras e cápsulas de amido apresentaram diâmetros variando de 94 nm a 464 nm e 1183 nm a 1371 nm, respectivamente. As fibras e cápsulas carregadas com curcumina apresentaram diâmetros médios variando de 108 nm a 142 nm e 1373 nm a 1787 nm, respectivamente. Os espectros de FTIR indicaram a presença de interações entre a curcumina e o amido, tanto para fibras como para cápsulas. A encapsulação da curcumina na forma de fibras ou cápsulas aumentou sua resistência térmica, conforme observado pelas curvas termogravimétricas. Alta eficiência de encapsulação da curcumina foi encontrada para as fibras com 79% e para as cápsulas com 97% de eficiência. A curcumina encapsulada nas fibras e cápsulas de amido apresentou maior resistência térmica a 180°C por 2 h, quando comparada a não encapsulada. A atividade antioxidante das fibras de amido contendo 1% de curcumina apresentou a maior capacidade de inibição do radical ABTS, com 45% de inibição. As fibras e cápsulas de amido nativo de batata incorporadas com curcumina são materiais promissores para aplicação em alimentos ou embalagens ativas, uma vez que a encapsulação eficiente garantiu a proteção desse composto frente ao tratamento térmico e manteve sua atividade antioxidante.

Palavras – chave: compostos bioativos; cúrcuma; *electrospinning*; *electrospraying*; amido nativo.

Abstract

PIRES, Juliani Buchveitz. **Encapsulation of curcumin in potato starch fibers and capsules by electrohydrodynamic mechanisms**. 2021, 54 f. Dissertation (Master in Food Science and Technology) - Graduate Program in Food Science and Technology, Agronomy School Eliseu Maciel, Federal University of Pelotas, Pelotas, 2021.

The encapsulation of curcumin in a low cost, abundant and biodegradable polymer matrix was addressed in this study. The objective of this work was to encapsulate curcumin at different concentrations (0, 0.5, 0.75 and 1% w/w) in fibers and capsules of native potato starch by electrospinning and electrospraying processes. Initially, different conditions for the production of fibers and capsules were evaluated, varying the polymer concentration and the resting time of the polymer solution. The conditions used for curcumin encapsulation were 20% starch/24 h and 10% starch/48 h, for fibers and capsules, respectively. Morphology and size distribution, FTIR spectra, thermal properties, encapsulation efficiency, thermal resistance, and antioxidant properties were evaluated. The production of fibers with homogeneous morphology, cylindrical and without beads was obtained with the incorporation of 0.75% of curcumin in the polymeric solutions, while the concentrations of 0.5 and 1% formed fibers with the presence of beads and uniform morphologies were observed for the capsules, regardless of the compound concentration. The starch fibers and capsules showed diameters ranging from 94 nm to 464 nm and 1183 nm to 1371 nm, respectively. The fibers and capsules loaded with curcumin had mean diameters ranging from 108 nm to 142 nm and 1373 nm to 1787 nm, respectively. The FTIR spectra indicated interactions between curcumin and starch, for both, fibers and capsules. The encapsulation of curcumin in the form of fibers or capsules increased its thermal stability, as observed by thermogravimetric curves. High efficiency of curcumin encapsulation was found for fibers with 79% and for capsules with 97% of efficiency. Curcumin encapsulated into starch fibers and capsules showed greater thermal resistance at 180°C for 2 h, when compared to non-encapsulated curcumin. The antioxidant activity of starch fibers containing 1% of curcumin had the greatest capacity to inhibit the ABTS radical, with 45% inhibition. Native potato starch fibers and capsules incorporated with curcumin are promising materials for application in food or active food packaging, since the efficient encapsulation guaranteed the protection of this compound against heat treatment and maintained its antioxidant activity.

Keywords: bioactive compounds; turmeric; electrospinning; electrospraying; native starch.

Lista de figuras

Figura 1 - Esquemas de <i>electrospraying</i> (a) e <i>electrospinning</i> (b).	17
Figura 2 - Representação da organização e estrutura do grânulo de amido.	19
Figura 3 - A) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido; B) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.	20
Figura 4 - Estrutura química da curcumina.	24
Figura 5 - Morfologia das fibras e cápsulas de amido nativo de batata com diferentes concentrações e tempos de descanso das soluções poliméricas. Soluções de 3% de amido (p/v) com descanso de 0 h (A), 24 h (B) e 48 h (C); 5% de amido (p/v) com descanso de 0 h (D), 24 h (E) e 48 h (F); 10% de amido (p/v) com descanso de 0 h (G), 24 h (H) e 48 h (I); 15% de amido (p/v) com descanso de 0 h (J), 24 h (K) e 48 h (L); 20% de amido (p/v) com descanso de 0 h (M), 24 h (N) e 48 h (O) e 25% de amido com descanso de 0 h (P), 24 h (Q) e 48 h (R).	34
Figura 6 - Distribuição do tamanho das fibras e cápsulas de amido nativo de batata com diferentes concentrações e tempos de descanso das soluções poliméricas. Soluções de 3% de amido (p/v) com descanso de 0 h (A), 24 h (B) e 48 h (C); 5% de amido (p/v) com descanso de 0 h (D), 24 h (E) e 48 h (F); 10% de amido (p/v) com descanso de 0 h (G), 24 h (H) e 48 h (I); 15% de amido (p/v) com descanso de 0 h (J), 24 h (K) e 48 h (L); 20% de amido (p/v) com descanso de 0 h (M), 24 h (N) e 48 h (O) e 25% de amido com descanso de 0 h (P), 24 h (Q) e 48 h (R).	35
Figura 7 - Morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas de amido nativo de batata incorporadas com diferentes concentrações de curcumina: cápsulas com 0,5% (A1, A2); 0,75% (B1, B2) e 1% de curcumina (C1, C2) e fibras com 0,5% (D1, D2), 0,75% (E1, E2) e 1% de curcumina (F1, F2).	37
Figura 8 - Espectros de FTIR de amido nativo de batata, curcumina pura, fibras e cápsulas de amido carregadas com curcumina (0%, 0,5%, 0,75% e 1%, p/p).	39
Figura 9 - Análise termogravimétrica (TGA) (a) e seus primeiros derivados (DTG) (b) de amido nativo de batata, curcumina não encapsulada e fibras e cápsulas de amido carregadas com curcumina (0%, 0,5%, 0,75% e 1%, p/p).	41
Figura 10 - Atividade antioxidante da curcumina não encapsulada e das fibras e cápsulas incorporadas com curcumina	46

Lista de tabelas

Tabela 1 - Delineamento experimental para produção e caracterização de fibras e cápsulas de amido nativo de batata.	27
Tabela 2 - Delineamento experimental para produção e caracterização de fibras e cápsulas de amido de batata incorporadas com curcumina.....	28
Tabela 3 - Eficiência de encapsulação e resistência térmica da curcumina encapsulada na forma de fibras ou cápsulas de amido nativo de batata.	43

Sumário

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 HIPÓTESES	15
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
4.1 Técnicas de <i>electrospinning</i> e <i>electrospraying</i>	16
4.2 Amido	18
4.2.1 Amido como matriz polimérica para <i>electrospinning</i> e <i>electrospraying</i>	21
4.3 Curcumina	23
4.3.1 Encapsulação de curcumina por <i>electrospinning</i> e <i>electrospraying</i>	24
5 MATERIAL E MÉTODOS	27
5.1 Materiais	27
5.2 Delineamento experimental	27
5.3 Extração do amido de batata	28
5.4 Preparação das soluções poliméricas	29
5.5 Processo de <i>electrospinning</i> e <i>electrospraying</i>	29
5.6 Morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas	29
5.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	30
5.8 Análise termogravimétrica (TGA)	30
5.9 Eficiência de encapsulação	30
5.10 Resistência térmica	31
5.11 Atividade antioxidante	32
5.12 Análise estatística	32
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
6.1 Morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas	33
6.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	38
6.3 Análise termogravimétrica (TGA)	39
6.4 Eficiência de encapsulação da curcumina nas fibras e cápsulas de amido	42
6.5 Resistência térmica da curcumina	43
6.6 Atividade antioxidante das fibras e cápsulas	44

7 CONCLUSÕES	46
REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A curcumina é um composto polifenólico de natureza lipofílica considerado o principal componente bioativo presente nos rizomas de *Curcuma longa* Linn, e que apresenta uma forte coloração amarelo brilhante, sendo conhecida como um corante natural, com vasto histórico de utilização para fins medicinais (RAFIEE et al., 2019). Esse composto recebe grande atenção devido suas importantes propriedades benéficas a saúde, como atividades antioxidante (MENG et al., 2021), antimicrobiana (OLIVEIRA et al., 2018), antitumoral (SADZUKA et al., 2012) e antiinflamatória (WANG et al., 2015).

Estruturalmente, a curcumina é uma molécula que apresenta dois grupos fenólicos e uma porção dicetona, que determinam suas conhecidas propriedades biológicas (VAISERMAN et al., 2020). Contudo, as aplicações da curcumina apresentam limitações, devido a sua baixa solubilidade em água e sensibilidade ao tratamento térmico, condições alcalinas, oxigênio e luz. Dessa forma, o uso de alternativas que possibilitem a proteção desse composto bioativo frente a essas condições se tornam necessárias, como por exemplo, a encapsulação, na qual, é capaz de proporcionar sua proteção frente a condições ambientais desfavoráveis, além de aumentar sua solubilidade em água (PARAMERA, KONTELES & KARATHANOS, 2011).

Os mecanismos eletrohidrodinâmicos, como o *electrospinning* e o *electrospraying* são alternativas que apresentam uma série de vantagens para a encapsulação de compostos bioativos quando comparadas a outros métodos tradicionais, pois não utilizam altas temperaturas, apresentam alta eficiência de encapsulação e produzem materiais com diâmetro reduzido e elevada área superficial em relação ao volume (EVANGELHO et al., 2019). Nesses processos, uma solução polimérica pode ser ejetada (*electrospinning*) ou pulverizada (*electrospraying*) através da aplicação de um campo elétrico de alto potencial, formando fibras ou cápsulas, respectivamente, em escala nano ou micrométricas (LIM, MENDES & CHRONAKIS, 2019; SCHMATZ, COSTA & MORAIS, 2019). A diferença entre os processos é baseada na concentração da solução polimérica, que em altas concentrações do polímero promove a estabilização do jato de solução e alongamento, formando fibras (técnica de *electrospinning*), e em baixas concentrações de polímero o jato é

desestabilizado formando cápsulas (técnica de *electrospraying*) (BHUSHANI & ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014).

Biopolímeros naturais, como os polissacarídeos, são cada vez mais utilizados para a encapsulação de compostos bioativos por meio das técnicas de *electrospinning* e *electrospraying* (GARCÍA-MORENO et al., 2018). O amido, um dos polissacarídeos de origem vegetal de maior abundância na natureza, é um polímero com características importantes, por ser um material biodegradável, renovável e reconhecido como seguro (Generally Recognized as Safe, GRAS), além de ser um recurso de baixo custo (CHEN et al., 2017; MENDES, STEPHANSEN & CHRONAKIS, 2017).

Estudos utilizando amido para a incorporação de compostos bioativos pelos processos eletrohidrodinâmicos foram descritos na literatura, como a utilização de amido solúvel de batata para a encapsulação de carvacrol (FONSECA et al., 2021), óleo essencial de tomilho (FONSECA et al., 2020a) e extrato da casca de pinhão (FONSECA et al., 2020b), ou amido modificado pelo reagente anidrido octenil succínico (amido-OSA) para encapsular óleo essencial de alecrim (BIDUSKI et al., 2019). Porém, até o momento não foram encontrados estudos que relatam o uso de amido de batata em sua forma nativa como matriz polimérica para incorporação de compostos bioativos, utilizando as técnicas citadas. De acordo com Liu et al. (2017), a limitação para eletrofiação de amidos nativos ocorre especialmente pela alta concentração de amilopectina, seu principal componente, que devido sua estrutura macromolecular ramificada, o movimento molecular é prejudicado, impedindo o alinhamento para associação.

O objetivo deste trabalho foi utilizar amido nativo de batata como material polimérico para produção de fibras e cápsulas carregadas com curcumina utilizando os processos de *electrospinning* e *electrospraying*. Neste estudo, foram avaliadas a morfologia e a distribuição de tamanho, os espectros de FTIR, propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TGA), a eficiência de encapsulação, a resistência térmica e propriedades antioxidantes desses materiais.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir fibras e cápsulas de amido nativo de batata por *electrospinning* e *electrospraying*, respectivamente, para encapsulação, proteção e manutenção da atividade antioxidante de curcumina.

2.2 Objetivos específicos

- Extrair amido de batata;
- Produzir fibras e cápsulas de amido nativo de batata pelos processos de *electrospinning* e *electrospraying* com diferentes concentrações e tempos de descanso das soluções poliméricas;
- Caracterizar as fibras e cápsulas produzidas com amido nativo de batata pelos dois processos, quanto a morfologia e distribuição de tamanho;
- Determinar as condições de concentração polimérica e de tempo de descanso da solução que favoreçam a produção de fibras e cápsulas com morfologia homogênea e tamanho reduzido;
- Incorporar curcumina em diferentes concentrações nas soluções poliméricas para produção de fibras e cápsulas de amido nativo de batata;
- Caracterizar as fibras e cápsulas de amido nativo de batata incorporadas com curcumina;
- Avaliar a resistência térmica e atividade antioxidante da curcumina encapsulada e não encapsulada nas fibras e cápsulas de amido nativo de batata.

3 HIPÓTESES

- A produção de fibras e cápsulas de amido nativo de batata é possível através dos processos de *electrospinning* e *electrospraying*, respectivamente;
- A concentração de amido e o tempo de descanso das soluções poliméricas a base de amido resultam na produção de materiais com morfologias e tamanhos distintos;

- As fibras e cápsulas de amido podem ser incorporadas com curcumina, pelos processos de *electrospinning* e *electrospraying*, respectivamente;
- A curcumina apresenta uma alta eficiência de encapsulação nas fibras e cápsulas de amido;
- As fibras e cápsulas de amido incorporadas com curcumina protegem o composto contra a degradação pelo calor e preservam sua atividade antioxidante.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Técnicas de *electrospinning* e *electrospraying*

Na última década, os processos eletrohidrodinâmicos de *electrospinning* e *electrospraying* começaram a atrair interesse para aplicações relacionadas a alimentos e nutrição. Essas técnicas são versáteis para encapsulação de compostos bioativos, pela produção de fibras e cápsulas em escalas nano e micrométrica, as quais são capazes de proteger esses compostos frente fatores ambientais desfavoráveis, como luz, oxigênio e umidade, ou para mascarar aspectos sensoriais indesejáveis (GARCÍA-MORENO et al., 2018; LIM, MENDES & CHRONAKIS, 2019).

O *electrospinning* e o *electrospraying* são processos baseados na nanotecnologia, engenharia de materiais e física, que possibilitam a produção de nanomateriais com propriedades e funções diferenciadas. As técnicas consistem em uma solução polimérica que pode ser ejetada (*electrospinning*) ou pulverizada (*electrospraying*) através da aplicação de um campo elétrico de alto potencial, resultando na produção de nanofibras e nanopartículas estáveis (SCHMATZ, COSTA & MORAIS, 2019). A principal diferença entre esses dois processos está na concentração da solução polimérica, que quando alta promove a estabilização do jato do cone de Taylor que é alongado pelo mecanismo de instabilidade de chicote, propiciando a formação de fibras (*electrospinning*), ao passo que, quando em concentração baixa o jato é desestabilizado formando cápsulas (*electrospraying*) (BHUSHANI & ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014).

As configurações de *electrospinning* e *electrospraying* (Figura 1) são baseadas em quatro elementos principais, que são uma fonte de alta tensão (1 – 30 kV), uma

agulha de aço inoxidável, uma bomba de seringa (não ilustrada na figura) e um sistema coletor aterrado (BHUSHANI & ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014).

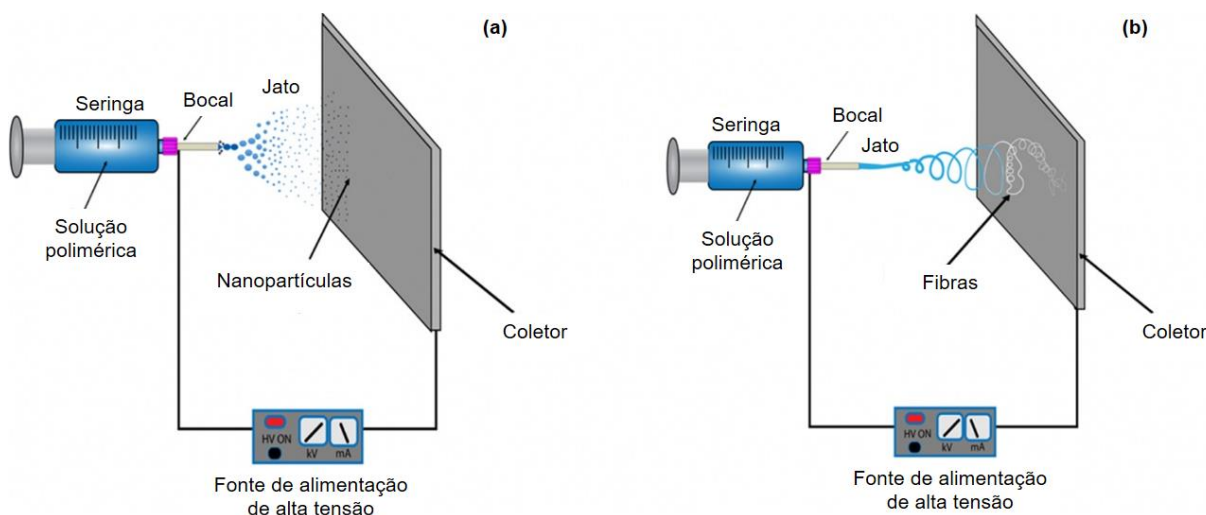


Figura 1 - Esquemas de *electrospraying* (a) e *electrospinning* (b).

Fonte: MOREIRA et al., 2021.

Os materiais obtidos através desses processos apresentam distribuição de tamanho uniforme e diâmetro que pode ser controlado com o ajuste de uma série de fatores que influenciam e determinam o processamento de *electrospinning* e *electrospraying*, como propriedades das soluções poliméricas (condutividade, tensão superficial e viscosidade), variáveis do processamento (distância entre a agulha e o coletor, tensão e taxa de fluxo) e condições ambientais (umidade e temperatura) (GARCÍA-MORENO et al., 2018; SCHMATZ, COSTA & MORAIS, 2019).

Os processos de *electrospinning* e *electrospraying* apresentam vantagens quando comparadas a outras técnicas tradicionais de encapsulação, como *spray drying*, já que não são aplicadas altas temperaturas, os materiais produzidos apresentam grande área superficial e diâmetros pequenos e, ainda, apresentam alta eficiência de encapsulação de compostos (EVANGELHO et al., 2019). Além disso, esses processos são baseados em apenas uma etapa para produção de materiais micro e nanoencapsulados na forma seca e podem ser utilizados para encapsular compostos termolábeis, já que utilizam temperatura ambiente e pressão atmosférica (BHUSHANI & ANANDHARAMAKRISHNAN, 2014).

As soluções poliméricas utilizadas nesses processos podem ser obtidas através de polímeros sintéticos, ou então, de biopolímeros naturais, os quais possuem características importantes para aplicações de liberação de drogas e engenharia de tecidos, devido sua biocompatibilidade e biodegradabilidade (LIU et al., 2017). O amido está entre os biopolímeros de maior abundância e de baixo custo do planeta, e que vem demonstrando capacidade para utilização em processos como *electrospinning*.

4.2 Amido

O amido é considerado um dos macronutrientes mais importantes para nutrição humana, que ao ser ingerido tem sua digestão iniciada pela boca, mas é principalmente no intestino delgado que acontece a digestão, através da ação das enzimas α -amilase, dextrinase, amiloglucosidase, α -glucosidase e maltase pancreática (CHI et al., 2021). O amido é a principal fonte de carboidratos da dieta humana e representa de 70 a 80% do total de calorias ingeridas, além de ser o principal polissacarídeo de armazenamento das plantas (FRANCO et al., 2010; LIU et al., 2021).

Estruturalmente, o amido consiste de dois componentes principais, amilose e amilopectina (Figura 2). A amilose é um polímero essencialmente linear, que possui unidades de glucopiranosil ligadas a α -1,4 e a amilopectina, uma das maiores moléculas encontradas na natureza, com estrutura altamente ramificada e que possui unidades de α -D-glucopiranosil unidas por ligações α -1,4 e α -1,6 (VANIER et al., 2017).

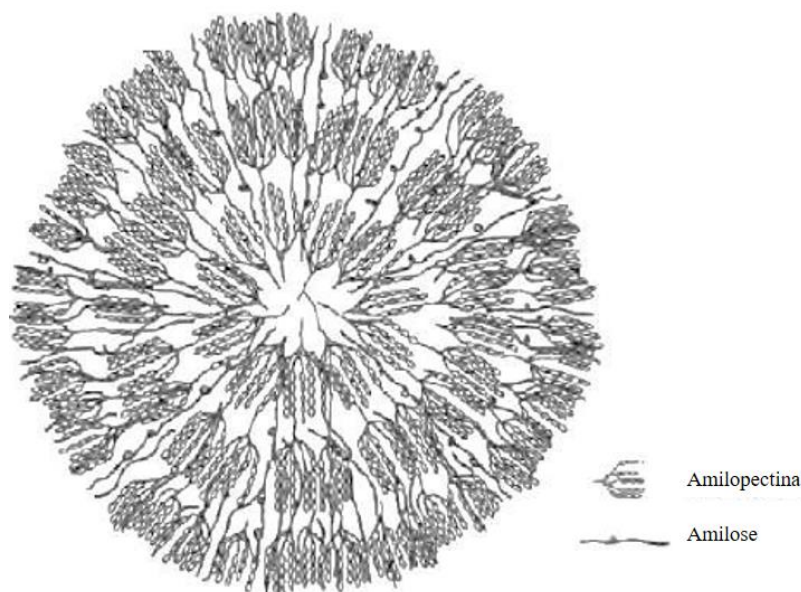


Figura 2 - Representação da organização e estrutura do grânulo de amido.

Fonte: ALMEIDA, 2012, p. 32.

O grânulo de amido é composto por um centro de crescimento, chamado de hilo e ao redor pelas macromoléculas de amilose e amilopectina (Figura 3). A organização dos grânulos de amido apresenta regiões cristalinas, que são constituídas de cadeias laterais de amilopectina e regiões amorfas, composta por cadeias de amilose e pontos de ramificação (ROCHA, DEMIATE & FRANCO, 2008). Devido ao alto grau de organização molecular interna do grânulo de amido, esse polímero apresenta propriedade de birrefringência, podendo ser observada com microscópio sob luz polarizada, que possibilita a visualização da “Cruz de Malta” pela refração das regiões cristalinas, que caracteriza a orientação radial das macromoléculas (DENARDIN & SILVA, 2009).

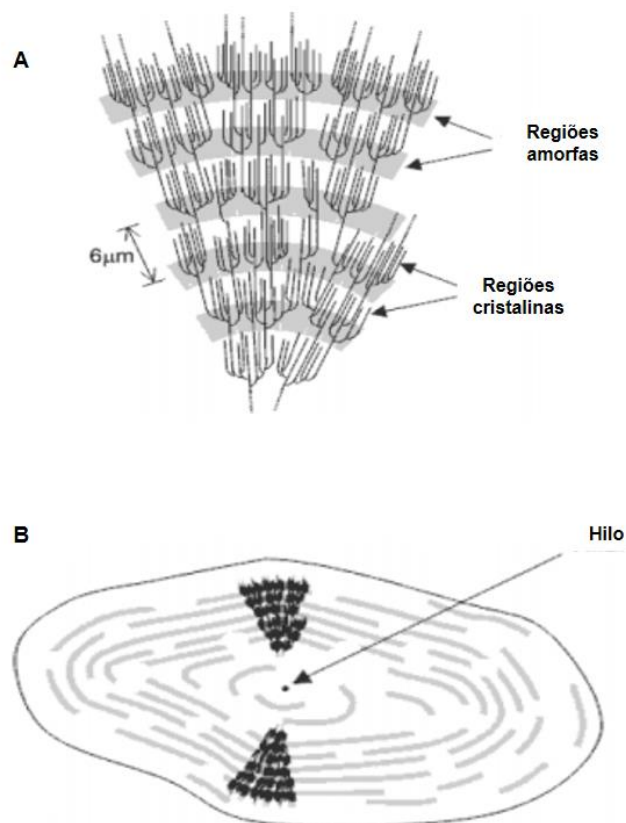


Figura 3 - A) Estrutura da amilopectina formando as regiões amorfas e cristalinas no grânulo de amido; B) Modelo da estrutura interna do grânulo de amido com a visualização dos anéis de crescimento e centro ou hilo.

Fonte: DENARDIN & SILVA, 2009, com adaptações.

O amido é um biopolímero com diversas vantagens, incluindo sua abundância na natureza, seu baixo custo e, ser renovável, biocompatível e biodegradável, o que o torna amplamente utilizado em indústrias de alimentos, farmacêutica, têxtil, entre outras (LIU et al., 2017). Dentre suas aplicações industriais, o amido pode ser utilizado como agente espessante, estabilizante e emulsificante, além de ser utilizado na produção de bioplásticos (ZAVAREZE et al., 2012) e de nanofibras (KONG & ZIEGLER, 2014). No entanto, apesar de sua ampla utilização, algumas limitações dos amidos nativos ainda precisam ser enfrentadas para fins de aplicações, como para produção de embalagens, já que esse biopolímero apresenta alta solubilidade em água e propriedades mecânicas inferiores aos polímeros sintéticos (HALAL et al., 2015).

4.2.1 Amido como matriz polimérica para *electrospinning* e *electrospraying*

A utilização do amido na produção de fibras através da técnica de *electrospinning* envolve uma série de desafios, que são atribuídos à sua baixa resistência, instabilidade térmica, baixa processabilidade e resistibilidade a água (HEMAMALINI & DEV, 2018). Com isso, a fim de obter sucesso na produção de fibras de amido, é fundamental a escolha de solventes apropriados para promover a dissolução do polímero e estabelecer o emaranhamento suficiente de cadeias para a formação de fibras (KONG & ZIEGLER, 2012). A utilização de solventes como ácido acético, ácido fórmico e DMSO já foram utilizados para a produção de fibras de amido por *electrospinning* (MENDES, STEPHANSEN & CHRONAKIS, 2017).

A capacidade do amido de formar fibras é atribuída a conformação das hélices da amilose em estruturas de bobinas aleatórias que promove o emaranhamento molecular (MENDES, STEPHANSEN & CHRONAKIS, 2017). No entanto, em amidos que possuem um menor teor de amilose, como os amidos nativos que apresentam como principal constituinte a amilopectina, o emaranhamento das cadeias não ocorre com tanta facilidade, e as moléculas de amilopectina, por serem mais volumosas, não se emaranham o suficiente durante o processo de *electrospinning* (KONG & ZIEGLER, 2012; LIU et al., 2017). Dessa forma, o uso de amilose foi uma das primeiras tentativas para produzir fibras por *electrospinning*, devido a sua linearidade e capacidade de associação intramolecular (LANCUŠK et al., 2015).

Estudos utilizando amido com alto teor de amilose são encontrados na literatura (KONG & ZIEGLER, 2012; KONG & ZIEGLER, 2013; KONG & ZIEGLER, 2014; LANCUŠK et al., 2015; WANG et al., 2016). Kong e Ziegler (2014) desenvolveram fibras de amido puro com alto teor de amilose (Gelose 80) por *electrospinning* com diâmetro médio de $2,60 \pm 0,85 \mu\text{m}$. Os autores prepararam a solução polimérica dissolvendo o amido (15% p/p) em solução aquosa de dimetil sulfóxido 95% (DMSO) com aquecimento. Para a obtenção de fibras sólidas, tendo em vista que o DMSO não é volátil, foi realizado banho de coagulação com etanol, o que resultou em uma membrana de fibras altamente amorfa. Quando aumentada a proporção de água no banho de coagulação de etanol, ocorreu um aumento na cristalinidade da membrana de amido. Embora amidos com alto teor de amilose sejam favoráveis para a produção de fibras, também são encontrados estudos com amido de teor normal de amilose, como o estudo de Fonseca et al. (2019) que avaliou a influência do tempo de descanso

de soluções poliméricas à base de amido solúvel de batata sobre a morfologia das fibras produzidas. As fibras apresentaram diâmetros médios na faixa de 128 a 143 nm. De acordo com os autores a viscosidade das soluções poliméricas mudam com o tempo de descanso da solução, resultando em fibras com morfologias distintas. Souza et al. (2020) produziram fibras de amido nativo de cará com morfologia homogênea, sem a presença de *beads* e com diâmetro médio de 134 nm, através da utilização de planejamento multivariado ²³, onde foi determinado as melhores condições do processo para produção das fibras.

Fibras produzidas por *electrospinning* vem sendo utilizadas para encapsulação de compostos bioativos (FONSECA et al., 2020a; FONSECA et al., 2020b; FONSECA et al., 2020c; FONSECA et al., 2021). Fonseca et al. (2020c) utilizaram amido de batata solúvel como material para encapsulação de ácido fólico. Os autores incorporaram o ácido fólico em diferentes concentrações (0, 5, 10 e 15%, p/p) nas fibras de amido e avaliaram a morfologia dos materiais, propriedades térmicas, eficiência de encapsulação do composto nas nanofibras, além disso, a simulação *in vitro* da digestão humana, tratamento térmico (100 e 180°C) e irradiação UVA (1 e 24h) também foram avaliados. Foi observado que a concentração de ácido fólico influenciou na morfologia das nanofibras, que apresentaram morfologia homogênea e sem a presença de *beads* para as nanofibras contendo 15% (p/p) do composto. O diâmetro médio das nanofibras variou de 75 nm a 81 nm. O ácido fólico teve eficiência de encapsulação variando de 73 à 95% nas fibras de amido, além disso, o ácido fólico encapsulado foi protegido da alta temperatura, da irradiação UVA e durante a digestão *in vitro*.

A utilização de amido para produção de cápsulas por *electrospraying* também foi relatado na literatura. Em seu estudo, Pérez-Masiá, Lagaron e López-Rubio (2014) produziram cápsulas com amido resistente comercial através da técnica de *electrospraying* utilizando surfactantes e soluções aquosas. Os autores observaram que mesmo sem a adição dos surfactantes foi possível a obtenção de cápsulas. No entanto, com a adição de surfactantes, quando em maiores concentrações, resultou em cápsulas com morfologias homogêneas e menores diâmetros, que foi relacionado a menor tensão superficial e maior condutividade das soluções. A produção de cápsulas de amido para encapsulação de compostos bioativos também foi estudada, conforme estudo de Biduski et al. (2019), que encapsularam óleo essencial de alecrim

em cápsulas de amido de anidrido octenil succínico (OSA) por *electrospraying* de emulsões, utilizando etanol em diferentes concentrações (20, 30 e 40%; v/v) para o preparo das soluções de amido OSA. As cápsulas de etanol aquoso a 20% alcançaram uma alta eficiência de encapsulação do óleo essencial de alecrim, chegando a 98%.

Na literatura, ainda são poucos os estudos relatando a utilização de amidos nativos para a encapsulação de compostos bioativos, como a curcumina, através das técnicas de *electrospinning* e *electrospraying*. Esse fato está relacionado principalmente as dificuldades de processamento do amido pelas técnicas citadas.

4.3 Curcumina

A *Curcuma longa* Linn (cúrcuma), também conhecida como açafrão, é uma erva pertencente à família Zingiberaceae e que possui rizomas com coloração de amarelo a marrom (GUERRA et al., 2021). É uma especiaria típica da culinária indiana, que se tornou um componente muito utilizado na medicina tradicional na China e Índia (JIANG, LIAO & CHARCOSSET, 2020). Os seus rizomas apresentam de 3 a 5% de curcuminóides, que incluem desmetoxicurcumina, bisdemetoxicurcumina, ciclocurcumina e a curcumina, que é o principal ingrediente bioativo do açafrão, representando 77% dos curcuminóides (RAFIEE et al., 2019).

A curcumina, também conhecida como diferuloilmetano, é um composto polifenólico de natureza hidrofóbica e baixo peso molecular (368,37 g.mol⁻¹) (ALAGAWANY et al., 2021; ARAIZA-CALAHORRA, AKHTAR & SARKAR, 2018). A sua estrutura química é composta de dois anéis aromáticos contendo dois grupos hidroxila e dois metoxila e uma porção dicetona (Figura 4), que atribuem as inúmeras atividades biológicas a curcumina (RAFIEE et al., 2019; VAISERMAN et al., 2020).

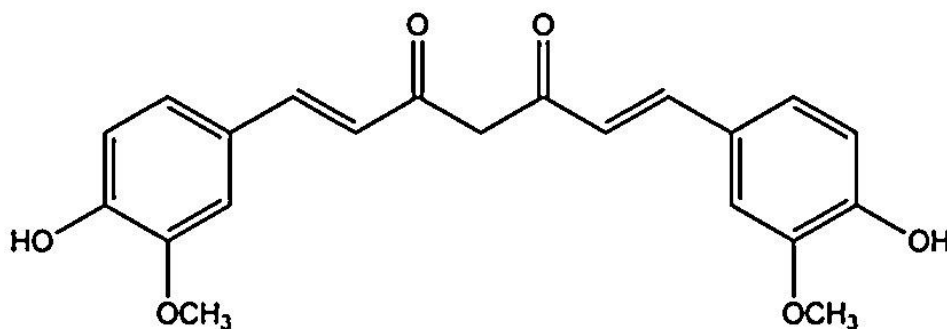


Figura 4 - Estrutura química da curcumina.

Fonte: VAISERMAN et al., 2020.

A curcumina é responsável por inúmeros efeitos farmacológicos, resultando no seu reconhecimento como composto terapêutico para uma série de patologias, que incluem diabetes, doenças cardiovasculares, artrite, câncer, Alzheimer, doença de Crohn, doenças neurológicas e AIDS (PANDEY et al., 2020). Além disso, a curcumina possui atividade antioxidante, que é atribuída ao hidrogênio metilênico e grupos o-metoxifenólicos e que pode ser mediada pela ativação de respostas anti-inflamatórias (VAISERMAN et al., 2020).

Embora apresente inúmeras propriedades terapêuticas atraentes, a sua aplicação ainda é limitada, já que este composto é sensível a várias condições, como temperatura, luz, enzimas, oxigênio, íons metálicos, ácido ascórbico e condições alcalinas, além de possuir baixa solubilidade em água (PARAMERA, KONTELES & KARATHANOS, 2011). Problemas como a baixa biodisponibilidade oral da curcumina e sua alta hidrofobicidade também tornam sua utilização mais restrita, já que limitam aplicações, como em indústrias de alimentos funcionais. Para superar esses problemas, a encapsulação de curcumina em nanomateriais é considerada uma estratégia eficaz, ampliando seu espectro de aplicações (MENG et al., 2021).

4.3.1 Encapsulação de curcumina por *electrospinning* e *electrospraying*

A incorporação de curcumina em nanomateriais vem sendo explorada para superar os desafios de instabilidade do composto e para melhorar sua biodisponibilidade no trato gastrointestinal (ARAIZA-CALAHORRA, AKHTAR & SARKAR, 2018). Diversos polímeros foram utilizados para encapsulação de

curcumina por *electrospinning*, dentre eles: poli (ácido láctico) (PLA) (CHEN et al., 2010), quitosana/PLA (DHURAI et al., 2013), zeína (SAITHONGDEE, PRAPHAIRAKSIT & IMYIM, 2014), alginato de sódio (SA)/óxido de polietileno (PEO) (GUTIERREZ-GONZALEZ et al., 2020), gelatina (DENG et al., 2017), isolado de proteína de amaranto/pululano (BLANCO-PADILLA et al., 2015) e também para *electrospraying*: lipossomas/concentrado de proteína do soro do leite (WPC) (GÓMEZ – MASCARAQUE et al., 2017), poli (ácido láctico-co-glicólico) (PLGA) (ESMAILI et al., 2017), isolado de proteína de noz (WPI) (ASADI et al., 2021).

O efeito de surfactantes Tween 80, dodecilsulfonato de sódio aniônico (SDS) e brometo de cetiltrimetil amônio catiônico (CTAB) foram avaliados para morfologia de nanofibras de gelatina carregadas com curcumina. A liberação *in vitro* da curcumina presente nas nanofibras foi avaliada através da utilização de um meio hidrofílico (PBS 0,01 M, pH 7,4) e hidrofóbico (PBS/etanol, 7:3 v/v). Foi observado que a liberação da curcumina das nanofibras foi prejudicada para as nanofibras com SDS, devido à forte interação do SDS com a gelatina por interações eletrostáticas e hidrofóbicas. No entanto, CTAB e Tween 80 promoveram uma melhora na liberação do composto. A liberação de curcumina facilitada pelo uso de CTAB proporcionou uma maior atividade antioxidante e antimicrobiana (DENG et al., 2017).

A encapsulação de curcumina por técnicas como *electrospinning* e *electrospraying* vem sendo desenvolvida visando uma variedade de aplicações e melhorias na liberação do bioativo. Saithongdee, Praphairaksit e Imyim, (2014) produziram membranas de fibras por *electrospinning* utilizando zeína como material polimérico para encapsulação de curcumina para detecção de Fe^{3+} em amostras de água potável. Ranjbar-Mohammadi et al. (2016) avaliaram o potencial de cicatrização e antibacteriano de nanofibras de goma tragacanto (GT)/poli (ϵ -caprolactona) (PCL) carregadas com curcumina em estudos *in vivo* com ratos diabéticos, em que as nanofibras se mostraram eficazes para a cicatrização de feridas. A utilização de *electrospraying* para obtenção de cápsulas de isolado de proteína de noz para a encapsulação de curcumina foi descrito por Asadi et al. (2021), que alcançaram uma eficiência de encapsulação da curcumina de 61,5%, utilizando uma concentração de polímero de 3,5% (p/v) em água desionizada: 2-propanol (2: 1, v / v) e proporção de curcumina de 1:100 (p/p). Os autores avaliaram a liberação *in vitro* da curcumina encapsulada, observando uma liberação limitada no estômago, devido a proteção da

curcumina pelas nanopartículas de isolado de proteína de noz e liberação no intestino delgado, através da hidrólise das partículas. Os autores sugerem que as nanopartículas produzidas podem servir como um portador de grau alimentício para aumentar a solubilidade da curcumina.

As aplicações baseados em alimentos e embalagens para alimentos também foram investigadas, conforme descrito por Yildiz, Sumnu e Kahyaoglu (2021), que produziram filmes halocrômicos sensores de pH com nanofibras de quitosana/óxido de polietileno (PEO) incorporadas com curcumina para monitorar o frescor de frangos. Os resultados demonstraram que o material produzido foi eficaz para o monitoramento da deterioração do peito de frango a 4°C, já que a coloração do filme de nanofibras variou de amarelo brilhante para avermelhado, possibilitando a observação da mudança de cor a olho nu até mesmo por consumidores não treinados. Micropartículas de curcumina/gelatina produzidas pela técnica de *electrospraying* também foram desenvolvidas para aplicações alimentícias por Gómez-Estaca, Gavara e Hernández-Muñoz (2015), que alcançaram uma melhoria na solubilidade em água e biodisponibilidade da curcumina após sua encapsulação. Além disso, a capacidade de coloração da curcumina foi melhorada através da encapsulação, conforme observado na aplicação em um produto de peixe gelificado, utilizado para avaliar a capacidade de coloração da curcumina encapsulada, onde foi observado uma melhor dispersão desta em relação a curcumina comercial.

Na literatura há grandes limitações em relação a estudos sobre a encapsulação de curcumina em matrizes de amidos utilizando os processos eletrohidrodinâmicos. No entanto, de acordo com Tabarestani e Jafari (2019), polissacarídeos como o amido, são alternativas interessantes para a encapsulação de compostos bioativos, já que apresentam capacidade de formar estruturas sólidas vítreas e amorfas, os quais oferecem suporte estrutural para os sistemas de entrega. Dentre as possibilidades de aplicações, compostos bioativos encapsulados em polímeros naturais podem ser empregados em embalagens ativas e/ou inteligentes para alimentos, por exemplo.

5 MATERIAL E MÉTODOS

5.1 Materiais

Batatas da cultivar Baronesa (*Solanum tuberosum* L.) foram adquiridas em comércio local na cidade de Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil, para extração do amido. O ácido fórmico foi utilizado como solvente (85% de pureza, Synth, CAS 01A1034.01). A curcumina foi adquirida da Sigma Aldrich (pureza $\geq 65\%$, CAS 458–37–7), a água ultrapura foi obtida pelo sistema MegaPurity® da MecLab e a acetonitrila grau HPLC da J. T. Baker. Os radicais livres 1,1-difenil-2-picrilhidrazil (DPPH, Sigma Aldrich, CAS 1898-66-4) e 2,2'-Azino-bis (3-ethylbenzothiazoline-6-sulfonic acid) diammonium salt (ABTS, Sigma Aldrich, CAS 30931-67-0) foram adquiridos da Sigma Aldrich. Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico.

5.2 Delineamento experimental

A Tabela 1 apresenta o delineamento experimental utilizado para produção e caracterização das fibras e cápsulas de amido de batata produzidas por *electrospinning* e *electrospraying*, respectivamente.

Tabela 1 - Delineamento experimental para produção e caracterização de fibras e cápsulas de amido nativo de batata.

Tratamento	Variáveis independentes		Variáveis dependentes
	Amido (% p/v)	Tempo de descanso (h)	
1	3	0	Morfologia
2	5	24	Distribuição de tamanho
3	10	48	
...	15		
...	20		
18	25		

Com os resultados obtidos no delineamento apresentado na Tabela 1, foi possível identificar as condições de concentração polimérica e de tempo de descanso da solução que favorecem a produção de fibras e cápsulas com morfologia

homogênea e tamanho reduzido das fibras e cápsulas, assim como menor quantidade ou ausência de *beads* nas fibras.

O delineamento apresentado na Tabela 2, foi realizado através da escolha de uma condição para formar cápsulas e outra para fibras, conforme resultados do primeiro delineamento. Além disso, foi levado em consideração a capacidade de incorporar curcumina nas soluções poliméricas e obter um material seco no coletor após os processos de *electrospinning* e *electrospraying*.

Tabela 2 - Delineamento experimental para produção e caracterização de fibras e cápsulas de amido de batata incorporadas com curcumina.

Tratamento	Variáveis independentes				Variáveis dependentes
	<i>Electrospinning</i> ou <i>electrospraying</i>	Amido (%, p/v)	Tempo de descanso (h)	Curcumina (%, p/p)	
1				0	Morfologia
2	Cápsula	10	48	0,5	Distribuição de tamanho
3				0,75	Grupos funcionais
...				1	Análise termogravimétrica
...	Fibra	20	24		Eficiência de encapsulação
...					Resistência térmica
8					Atividade antioxidante

5.3 Extração do amido de batata

A extração do amido de batata foi realizada conforme descrito por Liu et al., (2003), com adaptações. As batatas foram lavadas, descascadas, cortadas manualmente em cubos de 2-3 cm, colocadas em solução de 0,1% de bissulfito de sódio (p/v) durante 1 h e trituradas em liquidificador industrial com água destilada. O material foi filtrado, peneirado (200 mesh), lavado (material retido na peneira) e o amido decantado. O amido foi lavado no mínimo três vezes com água destilada e seco a 40 °C por 20 h em estufa com circulação de ar. O amido seco foi moído e armazenado em pote hermeticamente fechado. O rendimento de extração de amido foi de 7,8%.

5.4 Preparação das soluções poliméricas

As soluções poliméricas de amido nativo de batata foram preparadas nas concentrações de 3, 5, 10, 15, 20 e 25% (m/v) em ácido fórmico 75% (v/v, em água ultrapura), e agitadas por 24 h para garantir a completa gelatinização do amido. Após o tempo de agitação, as soluções poliméricas foram deixadas em descanso por 0, 24 e 48 h, sem agitação e à temperatura de 25 ± 2 °C, e posteriormente submetidas aos processos de *electrospinning* e *electrospraying*.

As condições de 10% de amido e 48 h de descanso para formação de cápsulas e 20% de amido e 24 h de descanso para a formação de fibras foram selecionadas para a incorporação de curcumina. A curcumina foi incorporada às soluções de amido em diferentes concentrações em bases secas (0,5; 0,75 ou 1%, p/p de amido). As soluções poliméricas foram agitadas por 45 min para serem processadas no *electrospinning* e *electrospraying*. As soluções de amido sem curcumina foram utilizadas como controle.

5.5 Processo de *electrospinning* e *electrospraying*

A produção das fibras e cápsulas foi realizada utilizando uma estação de *electrospinning* constituída por uma fonte de alimentação de alta tensão (INSTOR, INSES-HV30, Brasil), bomba de infusão de seringas (KD Scientific, Model 100, Holliston, Inglaterra) e um coletor de aço inoxidável coberto com folha de alumínio para a deposição do material. As soluções poliméricas foram dispostas individualmente em seringa de plástico de 3 mL acoplada a uma agulha de aço inoxidável de 0,8 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados no processo foram: vazão de bombeamento das soluções poliméricas $0,60 \text{ mL.h}^{-1}$, tensão aplicada de + 23 kV e distância de 15 cm da ponta da agulha ao coletor para soluções de 3, 5 e 10% (p/v) de amido e 20 cm para as soluções de 15, 20 e 25% (p/v) de amido, conforme definido em testes preliminares. A umidade relativa foi controlada em $45 \pm 5\%$ utilizando um desumidificador e temperatura ambiente em 22 ± 2 °C.

5.6 Morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas

A morfologia das fibras e cápsulas, com e sem curcumina, foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Jeol, JSM - 6610LV, EUA). Uma pequena

porção do material foi fixada em *stubs* com fita dupla face e recobertas com ouro utilizando um metalizador (Sputtering, Denton Vacuum Desk V, EUA) e analisadas com uma aceleração de tensão de 10 kV. O diâmetro médio e a distribuição de tamanho foram obtidas através das imagens de MEV com base na medição de sessenta fibras ou cápsulas selecionadas aleatoriamente, utilizando o software *ImageJ* versão 2015.

5.7 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das fibras, cápsulas e dos compostos puros (amido nativo de batata e curcumina) foram obtidos por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – Fourier Transform Infrared) (IR-affinity, Shimadzu, Japão). Os espectros foram obtidos na região de 4000-400 cm^{-1} , sendo recolhidas 30 leituras com resolução de 4 cm^{-1} .

5.8 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica e sua primeira derivada (DTG) das fibras, cápsulas e dos compostos puros (amido nativo de batata e curcumina) foram avaliadas em analisador termogravimétrico (SDT Q600, marca TA Instruments, modelo TA60, EUA). As amostras (cerca de 5 mg) foram aquecidas em cápsulas de platina na faixa de 30 a 600 $^{\circ}\text{C}$, sob um fluxo de nitrogênio de 50 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, a uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Uma cápsula de platina vazia foi utilizada como referência.

5.9 Eficiência de encapsulação

A eficiência de encapsulação (EE) da curcumina nas fibras ou cápsulas de amido nativo de batata foi determinada por cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE). As amostras de fibras ou cápsulas incorporadas com curcumina (10 mg) foram dispostas em tubos falcon (15 mL), imersas em 2,5 mL de ácido fórmico 75% e agitadas em vórtex por 1 min, para romper os materiais. Em seguida, foram adicionados 2,5 mL de etanol absoluto e agitado em vórtex para solubilizar a curcumina. O mesmo processo foi realizado para curcumina pura não encapsulada. As amostras foram centrifugadas a 6000 rpm por 10 min a 25 $^{\circ}\text{C}$ (Centrifuge 5430 R,

Eppendorf AG, Alemanha). Os sobrenadantes foram diluídos 5 (fibras e cápsulas com 0,5% de curcumina), 10 (fibras e cápsulas com 0,75% e 1% de curcumina) e 1000 vezes (curcumina não encapsulada) em etanol antes da análise e filtrados em membrana de nylon hidrofílico (0,22 µm x 13 mm). A curcumina foi analisada por CLAE (Shimadzu, Kyoto, Japão) acoplado a um espectrômetro de massas quadrupolo-tempo de voo de alta resolução (MS-QToF, Bruker Daltonics, Bremen, Alemanha) usando uma coluna Bidentate C18 (100 mm x 2.1 mm x 2.2 µm; MicroSiv Technology Corporation, Leland NC) mantida a uma temperatura de 40 °C e utilizando uma vazão de fase móvel de 0,2 mL.min⁻¹. As fases móveis utilizadas foram água ultrapura acidificada com ácido fórmico 0,1% (eluente A) e acetonitrila acidificada com ácido fórmico 0,1% (eluente B). O gradiente das fases móveis foi definido com início de 30% B, aumentando linearmente para 95% B em 6 min, mantido até 8 min; em seguida, a 30% B em 10 min, e assim mantido até 15 min. O volume de injeção foi de 9 µL. Os parâmetros para análise de espectrometria de massas (MS) foram definidos usando o modo de ionização positiva com espectros adquiridos ao longo de uma faixa de m/z 50 a 1200. Os parâmetros foram voltagem capilar, 4,5kV; temperatura do gás de secagem, 200 °C; fluxo de gás de secagem, 9,0 L.min⁻¹; pressão do gás nebulizador, 2 bar; RF de colisão, 500 Vpp; tempo de transferência, 60 ms; e armazenamento de pré-pulso, 5 µS. O equipamento foi calibrado com formiato de sódio 10 mM. A identificação da curcumina foi confirmada comparando os espectros de massas ao padrão analítico (Sigma-Aldrich) e uma curva de calibração foi construída para quantificação.

A EE foi expressa em porcentagem e calculado conforme a Equação 1:

$$EE (\%) = \frac{\text{Quantidade real de curcumina nas fibras ou cápsulas de amido}}{\text{Quantidade teórica de curcumina nas fibras e cápsulas de amido}} \times 100 \quad \text{Eq (1)}$$

5.10 Resistência térmica

A resistência térmica da curcumina não encapsulada e encapsulada em fibras ou cápsulas de amido foi avaliada conforme Chen et al. (2021), com algumas modificações. As amostras (10 mg) foram expostas a temperatura de 180 °C por 120 min em estufa com circulação de ar. Após a exposição térmica, as amostras foram analisadas por CLAE nas condições descritas na seção 5.9. Os resultados foram

expressos em mg.g^{-1} de curcumina nas fibras ou cápsulas e em $\mu\text{g.mL}^{-1}$ para a curcumina não encapsulada.

5.11 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante da curcumina não encapsulada, encapsulada na forma de fibras ou cápsulas, bem como as fibras ou cápsulas sem curcumina foram avaliadas frente ao radical DPPH (OLIVEIRA et al., 2020) e ao radical ABTS • + (FONSECA et al., 2020b). Para o radical DPPH, as amostras (1 mg) foram pesadas em tubos separados e em seguida foi adicionado 3,9 mL de DPPH, preparado recentemente com metanol (absorbância ajustada em $1,10 \pm 0,02$) e então agitado em vórtex por 30 s e mantidas durante 2 h e 30 min no escuro a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A absorbância das amostras foi medida a 515 nm (SpectraMax 190, Microplate Reader, Molecular Devices, EUA) e a capacidade de sequestrar o radical foi calculada em relação ao controle (sem antioxidante) e o resultado expresso em porcentagem, de acordo com a Equação 2:

$$\text{Inibição (\%)} = \frac{ABS_{branco} - ABS_{amostra}}{ABS_{branco}} \times 100 \quad \text{Eq (2)}$$

Quanto a avaliação frente ao radical ABTS • +, a solução estoque de ABTS • + 7,4 mM (5 mL) foi misturada com persulfato de sódio 140 mM (88 μL) e deixada no escuro durante 16 h a temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A solução foi diluída com etanol para ajustar a absorbância entre $0,70 \pm 0,05$ nm, medido a 734 nm. As amostras (1 mg) foram pesadas em tubos separados e adicionado 3 mL da solução de ABTS • +, misturadas em vórtex por 30 s e deixadas no escuro durante 30 min em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). A absorbância das amostras foi medida a 734 nm e os resultados expressos em percentual de inibição conforme Equação 2.

5.12 Análise estatística

Os resultados foram analisados através da análise de variância (ANOVA) do programa Statistica versão 7.0 e as médias da eficiência de encapsulação e atividade

antioxidante comparadas pelo teste de Tukey com nível de significância de 5% e para resistência térmica foi utilizado o Test t-Student ($p \leq 0,05$).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas

Os efeitos da concentração de amido nativo de batata, associado aos diferentes tempos de descanso das soluções poliméricas na morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas estão apresentados nas Figuras 5 e 6, respectivamente. As micrografias mostraram que as diferentes concentrações de amido e diferentes tempos de descanso alteraram a morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas (Figuras 5 e 6). As concentrações de 3 e 5% de amido proporcionaram a obtenção de cápsulas (Figura 5 A-F), independente do tempo de descanso das soluções. A concentração de 10% de amido e 48 h de descanso (Figura 5I) também resultou na produção de cápsulas. Essas condições produziram cápsulas com diâmetros médios variando entre 1183 nm a 1371 nm (Figura 6). As demais soluções poliméricas resultaram na produção de fibras (Figura 5 G, H, J, K, L, M, N, O, P, Q e R), que apresentaram diâmetros variando de 94 nm (10%/0 h, Figura 6G) a 464 nm (25%/0 h Figura 6P).

Com o aumento da concentração de polímero nas soluções foi observado um aumento nos diâmetros médios das fibras, independente do tempo de descanso. O mesmo comportamento foi observado para as cápsulas, exceto para o tempo de 0 h de descanso, em que o aumento de 3% para 5% de amido diminuiu o diâmetro. Em relação ao tempo de descanso, não foi observado um comportamento semelhante para todas as concentrações de polímero. Fonseca et al. (2019) avaliaram os diâmetros médios de fibras produzidas com 40% (p/v) de amido de batata solúvel utilizando tempos de descanso de 0, 24, 48 e 72 h das soluções poliméricas e não observaram influência do tempo de descanso no diâmetro médio das fibras.

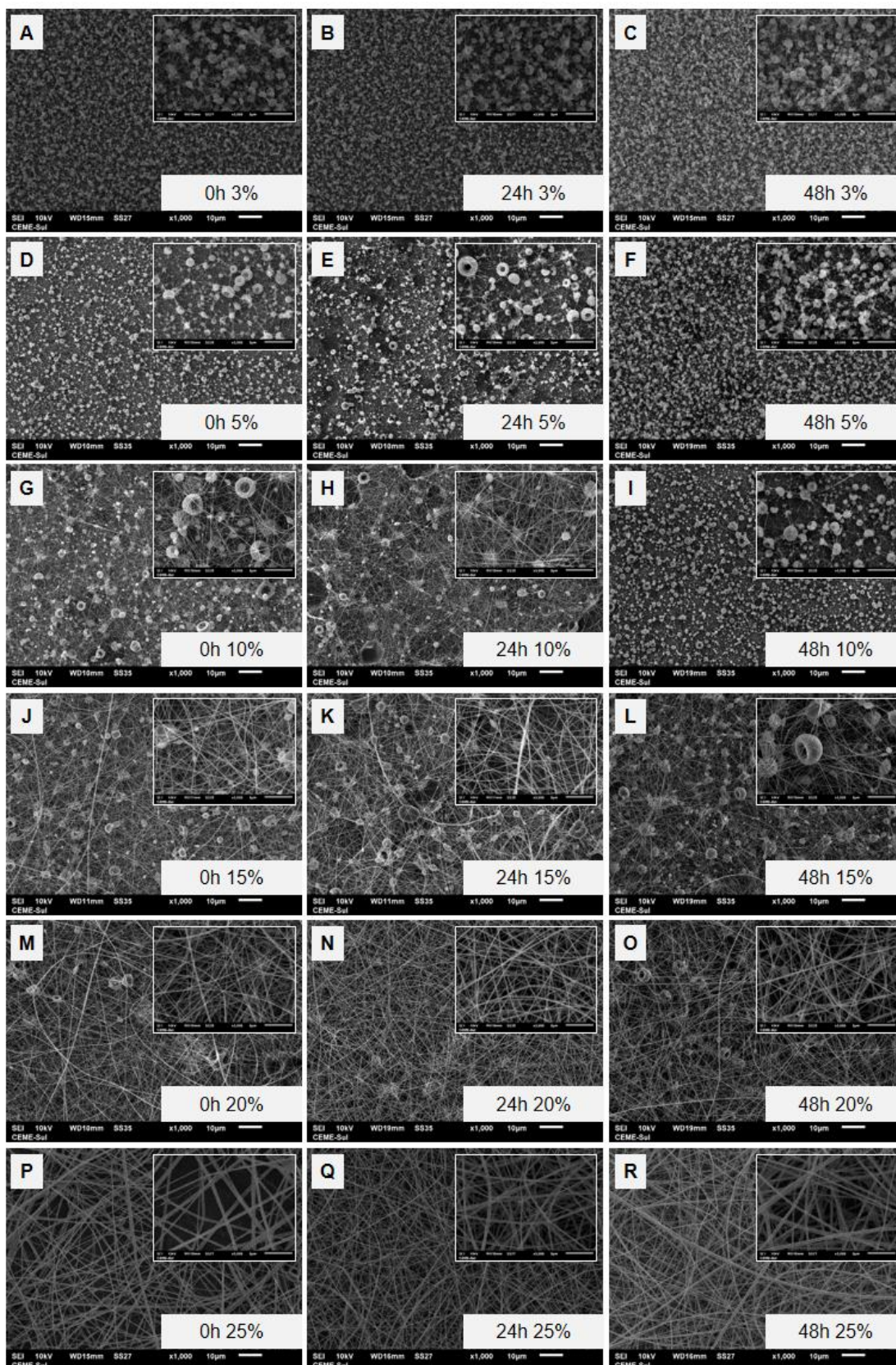


Figura 5 - Morfologia das fibras e cápsulas de amido nativo de batata com diferentes concentrações e tempos de descanso das soluções poliméricas. Soluções de 3% de amido (p/v) com descanso de 0 h (A), 24 h (B) e 48 h (C); 5% de amido (p/v) com descanso de 0 h (D), 24 h (E) e 48 h (F); 10% de amido (p/v) com descanso de 0 h (G), 24 h (H) e 48 h (I); 15% de amido (p/v) com descanso de 0 h (J), 24 h (K) e 48 h (L); 20% de amido (p/v) com descanso de 0 h (M), 24 h (N) e 48 h (O) e 25% de amido com descanso de 0 h (P), 24 h (Q) e 48 h (R).

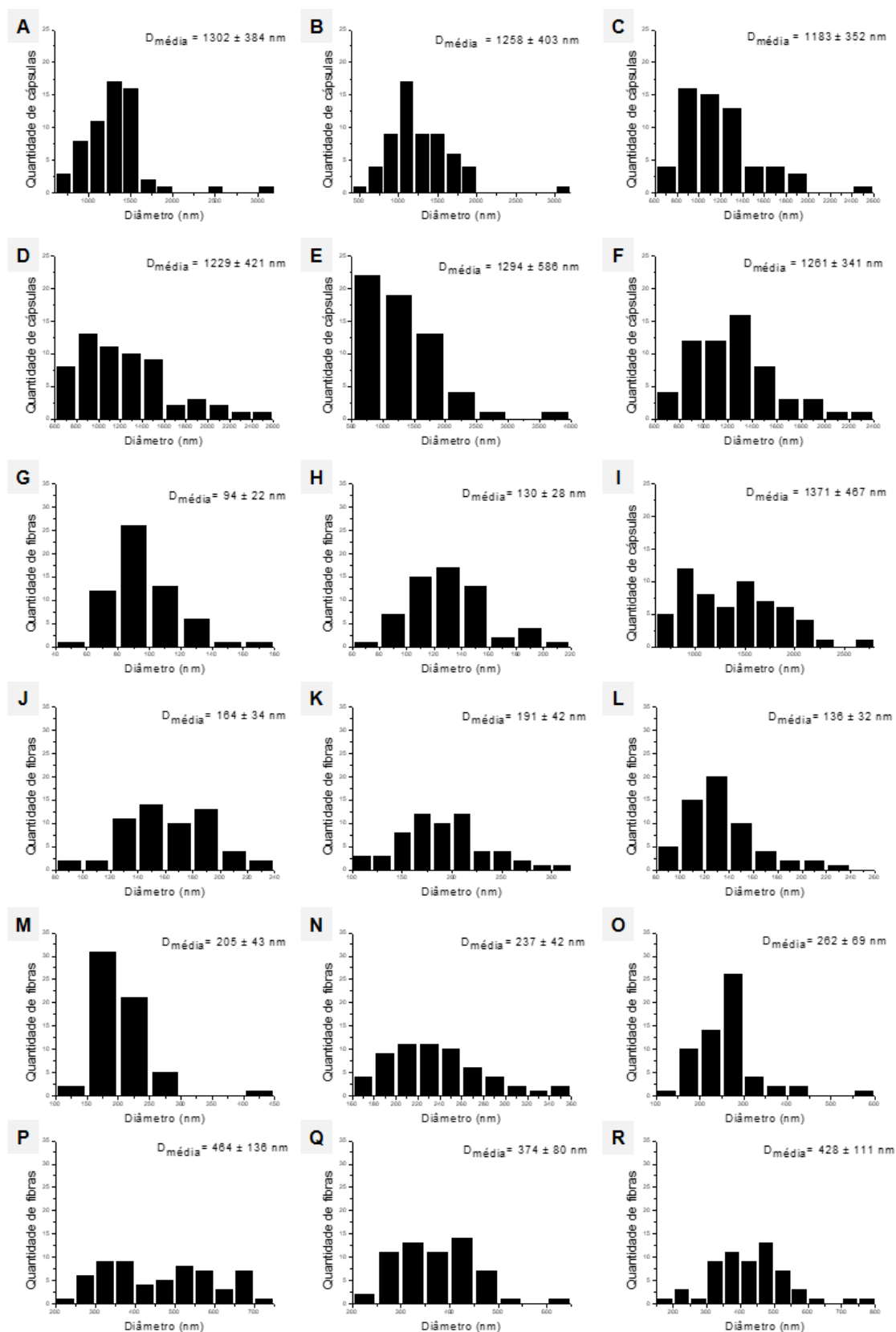


Figura 6 - Distribuição do tamanho das fibras e cápsulas de amido nativo de batata com diferentes concentrações e tempos de descanso das soluções poliméricas. Soluções de 3% de amido (p/v) com descanso de 0 h (A), 24 h (B) e 48 h (C); 5% de amido (p/v) com descanso de 0 h (D), 24 h (E) e 48 h (F); 10% de amido (p/v) com descanso de 0 h (G), 24 h (H) e 48 h (I); 15% de amido (p/v) com descanso de 0 h (J), 24 h (K) e 48 h (L); 20% de amido (p/v) com descanso de 0 h (M), 24 h (N) e 48 h (O) e 25% de amido com descanso de 0 h (P), 24 h (Q) e 48 h (R).

As concentrações de 20%/24 h e 10%/48 h foram escolhidas para produção de fibras e cápsulas, respectivamente, para incorporação de curcumina. A escolha das condições do processo foi baseada na morfologia e distribuição de diâmetro mais homogêneos, bem como pela capacidade de formação de fibras e cápsulas quando incorporada curcumina nas soluções (testes preliminares, dados não apresentados).

As morfologias e distribuição de tamanho com diâmetro médio das fibras e cápsulas carregadas com curcumina estão apresentadas na Figura 7. As cápsulas carregadas com curcumina apresentaram morfologias semelhantes entre si, e diâmetros que variaram de 1373 nm a 1787 nm (Figuras 7B2 e 7C2, respectivamente). Esses diâmetros foram maiores que os encontrados para as cápsulas sem curcumina da mesma concentração de amido, que apresentaram diâmetro médio de 1371 nm (Figura 6I). No entanto, para as fibras o comportamento foi diferente, já que a incorporação de curcumina diminuiu o diâmetro médio das fibras, que passou de 237 nm (fibra sem curcumina, Figura 6N) para 108 nm nas fibras com 0,5% curcumina (Figura 7D2), 142 nm para as fibras com 0,75% curcumina (Figura 7E2) e 116 nm para as fibras com 1% curcumina (Figura 7F2). Pankongadisak et al. (2019) observaram o mesmo comportamento para fibras de poli (ácido L-láctico) (PLLA) carregadas com curcumina, uma vez que as fibras de PLLA puro apresentaram diâmetro médio de 386 nm e as fibras de PLLA com curcumina obtiveram diâmetro médio variando de 333 e 380 nm. Esses autores relataram que a redução do diâmetro das fibras incorporadas com curcumina é resultado do aumento da condutividade das soluções poliméricas, devido ao aumento das cargas elétricas do jato, o que desempenha um papel importante na melhoria das propriedades mecânicas das fibras. Além disso, o menor tamanho do material resulta em melhor estabilidade do composto encapsulado e melhor eficiência de encapsulação (SHISHIR et al., 2018).

As fibras na menor e na maior concentração de curcumina (0,5% e 1% de curcumina; Figuras 7D1 e 7F1, respectivamente) apresentaram *beads* em sua morfologia. No entanto, as fibras com 0,75% de curcumina (Figura 7E1) apresentaram morfologia mais homogênea, com fibras cilíndricas, contínuas e sem a presença de *beads*, que pode ser resultado de uma melhor interação entre amido e a curcumina quando o composto foi utilização na concentração de 0,75% (p/p).

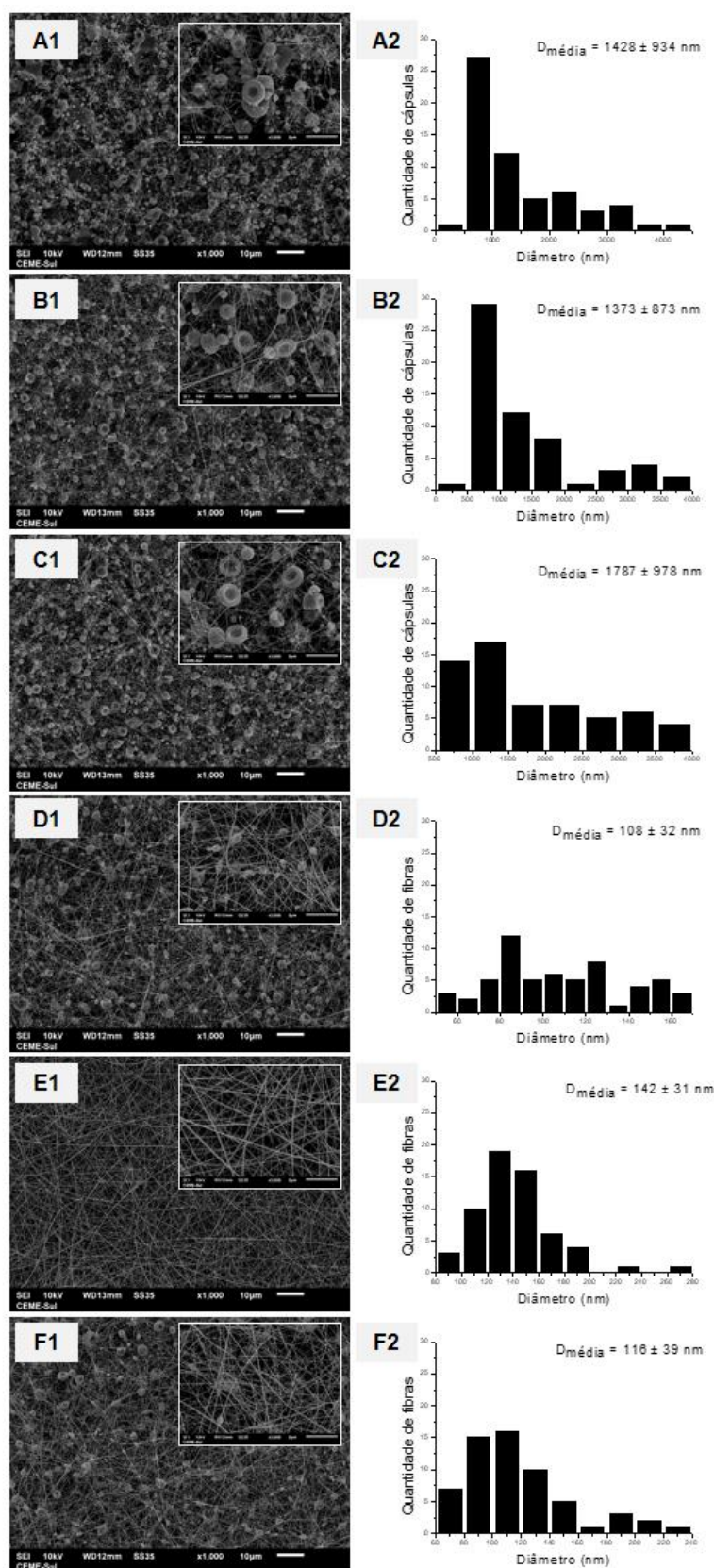


Figura 7 - Morfologia e distribuição de tamanho das fibras e cápsulas de amido nativo de batata incorporadas com diferentes concentrações de curcumina: cápsulas com 0,5% (A1, A2); 0,75% (B1, B2) e 1% de curcumina (C1, C2) e fibras com 0,5% (D1, D2), 0,75% (E1, E2) e 1% de curcumina (F1, F2).

6.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros da curcumina, do amido, das fibras e cápsulas, com e sem curcumina estão apresentados na Figura 8. O amido nativo de batata apresentou banda em 3342 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$) atribuída às hidroxilas inter e intramoleculares entre as cadeias da amilose e amilopectina, e banda entre $2931 - 2800\text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{\text{s}}\text{C-H}$; $\nu_{\text{a}}\text{C-H}$) das cadeias cíclicas. As bandas em $1712 - 1647\text{ cm}^{-1}$ ($\delta\text{O-H}$) são características de água ligada na região amorfa dos grânulos de amido e, ainda foram observadas bandas em 1001 cm^{-1} ($\nu\text{C-OH}$) do anel e em 1149 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$) referente ao éter alifático da cadeia. Bandas semelhantes foram relatadas por Hong et al. (2016) e Fang et al. (2002).

A curcumina apresentou bandas em 3300 cm^{-1} ($\nu\text{O-H}$) da hidroxila livre do fenol, banda em 1625 cm^{-1} ($\nu\text{C=O}$) da cadeia alifática e as bandas $1595\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$ ($\nu\text{C=C}$) do anel aromático, 1273 cm^{-1} ($\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$), 1151 cm^{-1} ($\nu\text{C-O-C}$) e 1024 cm^{-1} ($\nu\text{C-O}$) do éter ligado ao anel aromático e, 1203 cm^{-1} ($\delta\text{C-O-H}$) do grupamentos álcool ligados ao anel aromático. Por fim, foi observada a banda em 960 cm^{-1} ($\gamma\text{C-H}$) referente ao alqueno. Estes mesmos padrões de bandas foram observadas por Chen et al. (2021) e Mahmud et al. (2020).

Os espectros de infravermelho das fibras e cápsulas com curcumina (0,5; 0,75 e 1% p/p) não apresentaram diferença nos valores de número de onda (cm^{-1}) quando comparadas com o espectro do amido puro (0% de curcumina). A região *fingerprint* ($990 < \text{cm}^{-1} < 1200$) das fibras e cápsulas (Figura 8) são muito semelhantes a esta região no espectro do amido puro, sugerindo uma eficiência de encapsulação (incorporação) das concentrações testadas de curcumina.

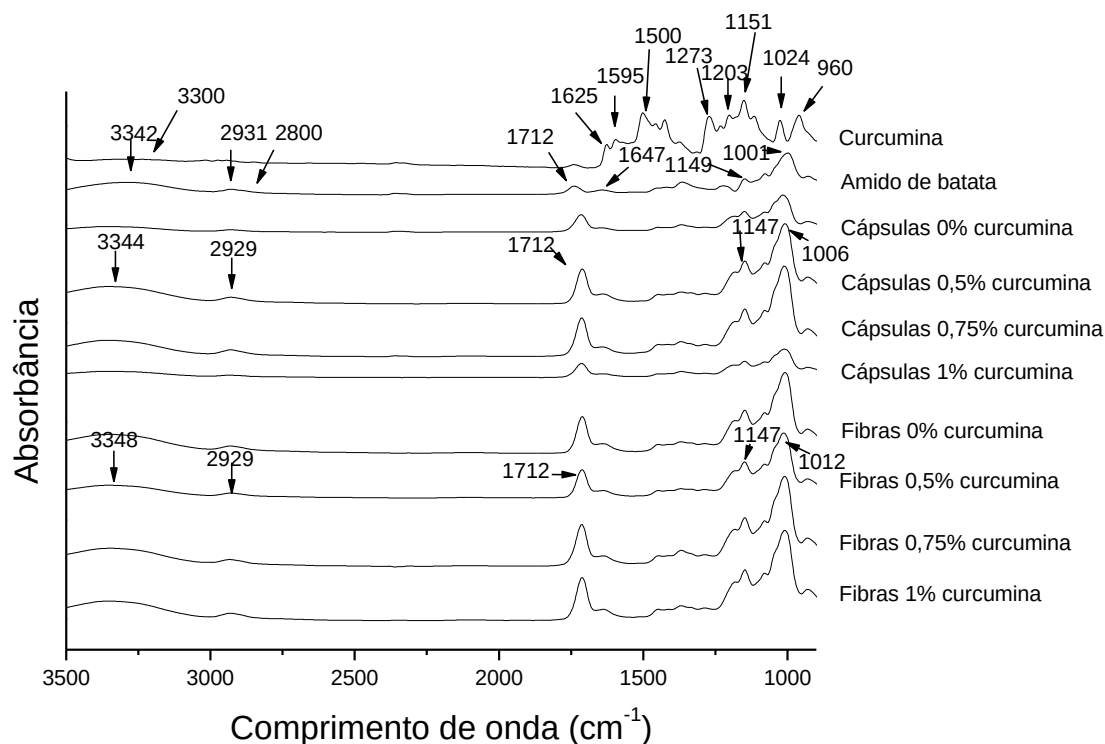


Figura 8 - Espectros de FTIR de amido nativo de batata, curcumina pura, fibras e cápsulas de amido carregadas com curcumina (0%, 0,5%, 0,75% e 1%, p/p).

6.3 Análise termogravimétrica (TGA)

Os termogramas do amido, curcumina não encapsulada e das fibras e cápsulas com e sem curcumina estão apresentados na Figura 9. O amido puro apresentou temperatura inicial de degradação de 298,6 °C e perda de massa de 56%. A curcumina não encapsulada apresentou uma temperatura inicial de degradação de 281,1 °C, temperatura final de 382,7 °C e perda de massa de 46%, demonstrando que, quando comparado com a curcumina, o amido suporta temperaturas mais elevadas até que sua degradação inicial aconteça. As fibras e cápsulas incorporadas com curcumina apresentaram uma temperatura inicial de degradação superior a curcumina pura, com 296,2 °C; 298,9 °C e 298,7 °C para cápsulas e de 297,7 °C; 296,1 °C e 299,2 °C para fibras, contendo 0,5%; 0,75% e 1% de curcumina, respectivamente. Portanto, a encapsulação da curcumina aumentou sua resistência térmica, uma vez que as fibras e cápsulas com curcumina iniciaram sua degradação em temperaturas superiores a da curcumina não encapsulada. Esses resultados estão de acordo com Chen et al. (2021), que reportaram degradação da curcumina não encapsulada em temperatura inicial mais baixa (224,1 °C), porém a temperatura final foi similar a deste estudo

(382,7 °C). Esses autores também observaram uma temperatura inicial de degradação da curcumina encapsulada superior a curcumina não encapsulada e temperatura final menor para a curcumina encapsulada.

Comparando a perda de massa das cápsulas e das fibras, as cápsulas apresentaram perda de massa menor que as fibras, variando de 64% a 65% e as fibras de 66% a 72%. As perdas de massa aumentaram proporcionalmente ao aumento na concentração de curcumina para as cápsulas, e inversamente para as fibras (Figura 9).

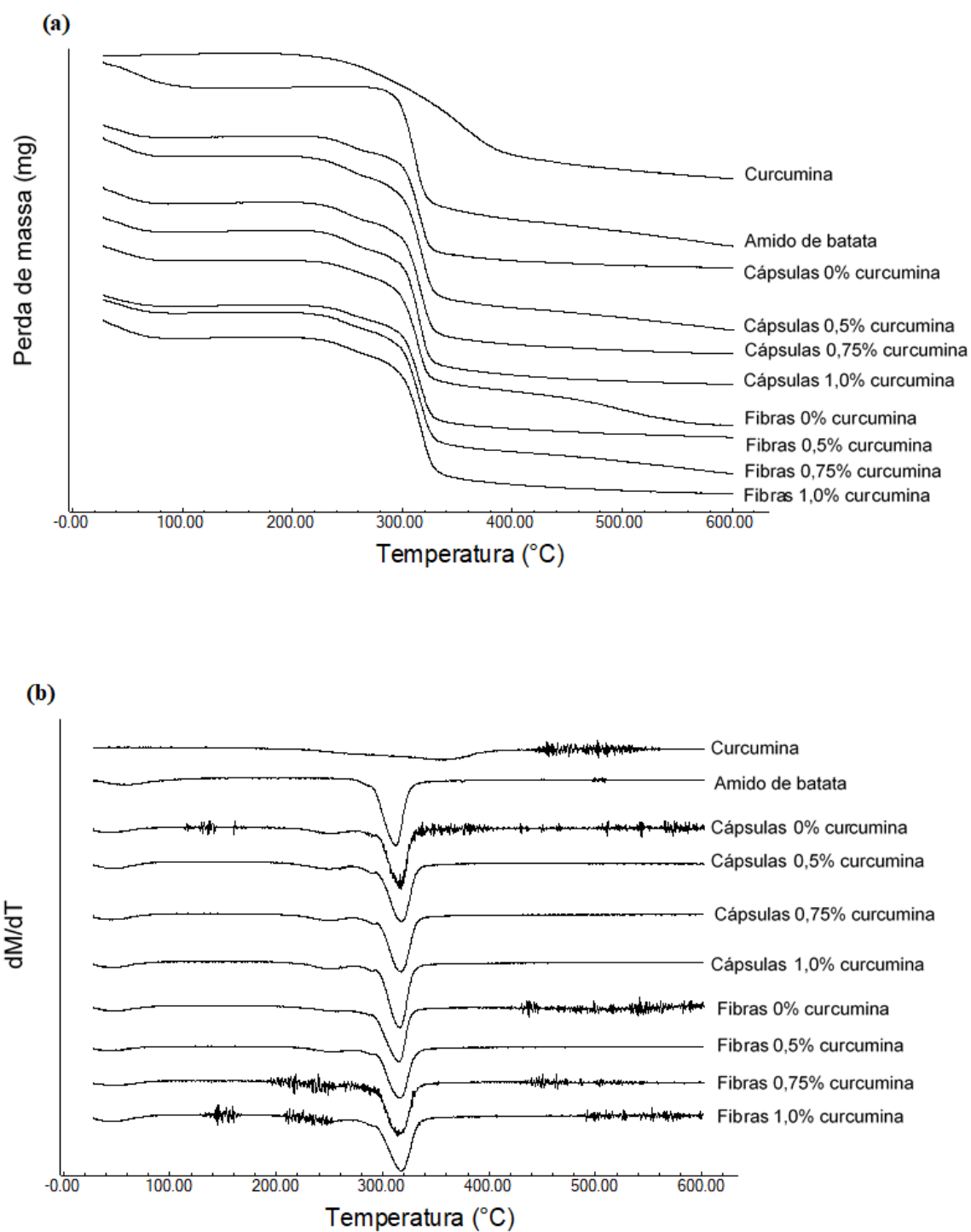


Figura 9 - Análise termogravimétrica (TGA) (a) e seus primeiros derivados (DTG) (b) de amido nativo de batata, curcumina não encapsulada e fibras e cápsulas de amido carregadas com curcumina (0%, 0,5%, 0,75% e 1%, p/p).

6.4 Eficiência de encapsulação da curcumina nas fibras e cápsulas de amido

A eficiência de encapsulação da curcumina nas fibras e cápsulas de amido expressam a capacidade que essas matrizes apresentaram de reter a curcumina após os processos de *electrospinning* e *electrospraying* (FONSECA et al., 2021) (Tabela 3). Os valores de eficiência de encapsulação da curcumina variaram de 79,0% a 96,2% nas fibras, dependendo da concentração de curcumina utilizada (Tabela 3). Apesar da fibra incorporada com 0,75% de curcumina apresentar as melhores características morfológicas (Figura 7), com fibras homogêneas, cilíndricas, contínuas e sem a presença de *beads*, esta condição apresentou a menor eficiência de encapsulação do composto (79%). De acordo com Luraghi, Peri e Moroni (2021), apesar da presença de *beads* ser indesejada nas fibras, definindo-as como de baixa qualidade, os *beads* apresentam boa capacidade de depósito de compostos. Esse fato justifica a maior eficiência de encapsulação da curcumina para as fibras produzidas com 0,5% e 1% de curcumina (ambas com presença de *beads*; Figura 7D1 e 7F1, respectivamente), quando comparadas com as fibras contendo 0,75% de curcumina (Figura 7E1). Para as cápsulas, não houve diferença ($p > 0,05$) entre as três concentrações de curcumina avaliadas (0,5; 0,75 e 1%, p/p), sendo que ambas apresentaram alta capacidade de encapsulação (variando de 94,1% a 97,1%, para concentrações de 0,75% e 0,5% de curcumina, respectivamente).

Tabela 3 - Eficiência de encapsulação e resistência térmica da curcumina encapsulada na forma de fibras ou cápsulas de amido nativo de batata.

			Tratamento térmico		
Forma de encapsulação	Curcumina (% p/p) ¹	Eficiência de encapsulação (%)	Sem exposição	180 °C	Perda (%)
			Curcumina (µg.mL ⁻¹)		
Curcumina					
não encapsulada		-	9,61 ± 1.14 [*]	4,45 ± 0.29 [*]	53,6
			Curcumina (mg.g ⁻¹)		
	0,5	96,2 ± 2,9 ^a	4,81 ± 0,15 [*]	2,98 ± 0,12 [*]	38,0
Fibras	0,75	79,0 ± 3,3 ^c	5,93 ± 0,25 [*]	4,89 ± 0,20 [*]	17,5
	1	88,9 ± 4,0 ^b	8,89 ± 0,40 [*]	5,85 ± 0,26 [*]	34,2
	0,5	97,1 ± 3,1 ^a	4,85 ± 0,15 [*]	3,72 ± 0,12 [*]	23,3
Cápsulas	0,75	94,1 ± 2,8 ^a	7,06 ± 0,21 [*]	5,12 ± 0,12 [*]	27,5
	1	94,2 ± 6,4 ^a	9,42 ± 0,64 [*]	8,21 ± 0,12 [*]	12,8

¹ Concentração de curcumina nas fibras e cápsulas de amido.

^{a, b} Valores com letras diferentes na mesma coluna para fibras ou cápsulas são significativamente diferentes pelo teste de Tukey (p < 0,05).

* Valores com asterisco na mesma linha são significativamente diferentes pelo teste t-Student (p < 0,05) entre as amostras de curcumina sem exposição ao tratamento térmico e com exposição a 180°C.

6.5 Resistência térmica da curcumina

A resistência térmica da curcumina não encapsulada e encapsulada em fibras ou cápsulas de amido nativo de batata está apresentada na Tabela 3. Os resultados mostraram que tanto as fibras quanto as cápsulas protegeram a curcumina frente a temperatura de 180°C por 2 h. A curcumina não encapsulada apresentou uma perda de 53,6% após ser exposta ao tratamento térmico, enquanto que para a curcumina encapsulada, a maior perda de curcumina foi de 38,0% para fibra com 0,5% de

curcumina, mesma condição que obteve maior perda de massa observada pela análise termogravimétrica (Figura 9). A maior resistência térmica do composto foi observada para a cápsula incorporada com 1% de curcumina, que perdeu apenas 12,8% do composto após a exposição a 180 °C por 2 h. Em seu estudo, Chen et al. (2021) avaliaram a estabilidade térmica da curcumina livre e encapsulada em γ -ciclodextrina-metal-orgânica (γ -CD-MOFs) em concentrações de 2:1, 2:3 e 2:5 de curcumina/ γ -CD-MOFs quando expostas a 100°C durante 2 h. Os autores observaram após 2 h de exposição a 100°C, que a curcumina encapsulada em γ -CD-MOFs na proporção de 2:5 foi a que apresentou a maior taxa de retenção do composto, com 58,08%, ou seja, uma perda de 41,92% do composto.

Os resultados obtidos no presente estudo mostram a capacidade efetiva dos materiais avaliados, fibras e cápsulas de amido contendo 0,5; 0,75 ou 1% de curcumina, de protegerem a curcumina contra a degradação térmica, diminuindo sua degradação após a encapsulação. Com isso, foi identificado que a encapsulação da curcumina é uma alternativa efetiva para aplicações na área de alimentos que utilizem altas temperaturas de processamento, possibilitando uma maior preservação do composto frente a estas condições.

6.6 Atividade antioxidante das fibras e cápsulas

A atividade antioxidante da curcumina não encapsulada e das fibras e cápsulas de amido contendo curcumina está apresentada na Figura 10. A curcumina não encapsulada apresentou alta capacidade de eliminação dos radicais DPPH e ABTS, apresentando 79% e 95% de inibição dos radicais, respectivamente. As fibras de amido contendo 0,5% e 0,75% de curcumina não apresentaram diferença ($p > 0,05$) na inibição do radical DPPH, com eliminação média do radical de 15%. Para as fibras contendo 1% de curcumina houve um aumento na eliminação do radical DPPH para 20%. O comportamento foi similar para as cápsulas, onde as concentrações de 0,5% e 0,75% de curcumina não apresentaram diferença na inibição do radical DPPH ($p > 0,05$) e a concentração de 1% de curcumina resultou no aumento da atividade antioxidante frente ao radical ($p < 0,05$). O aumento da concentração de curcumina nas fibras e cápsulas proporcionou aumento gradual na atividade de eliminação do radical ABTS (Figura 10). A quantidade de amostra para a curcumina não

encapsulada e de fibras e cápsulas de amido contendo curcumina foi a mesma para a determinação da atividade antioxidante, portanto, proporcionalmente as fibras e cápsulas apresentaram boa atividade antioxidante, apresentando valores de capacidade de inibição de até 45%.

A maior atividade antioxidante frente ao radical ABTS comparado ao radical DPPH, tanto para fibras como para cápsulas carregadas com curcumina, ocorre devido a maior sensibilidade deste radical para identificação de atividade antioxidante, uma vez que apresenta cinética de reação mais rápida e maior resposta aos antioxidantes (LEE et al., 2015). A encapsulação da curcumina é uma alternativa promissora para contornar suas limitações de instabilidade química e melhorar suas propriedades funcionais, como atividade antioxidante, uma vez que na forma livre, esse composto pode se degradar facilmente e a sua natureza hidrofóbica limita a sua utilização como nutracêutico em várias aplicações (JIANG, LIAO & CHARCOSSET, 2020). A atividade antioxidante das fibras e cápsulas, juntamente com os resultados de resistência térmica reforçam a importância da encapsulação da curcumina visando aumentar seu espectro de aplicações na indústria de alimentos.

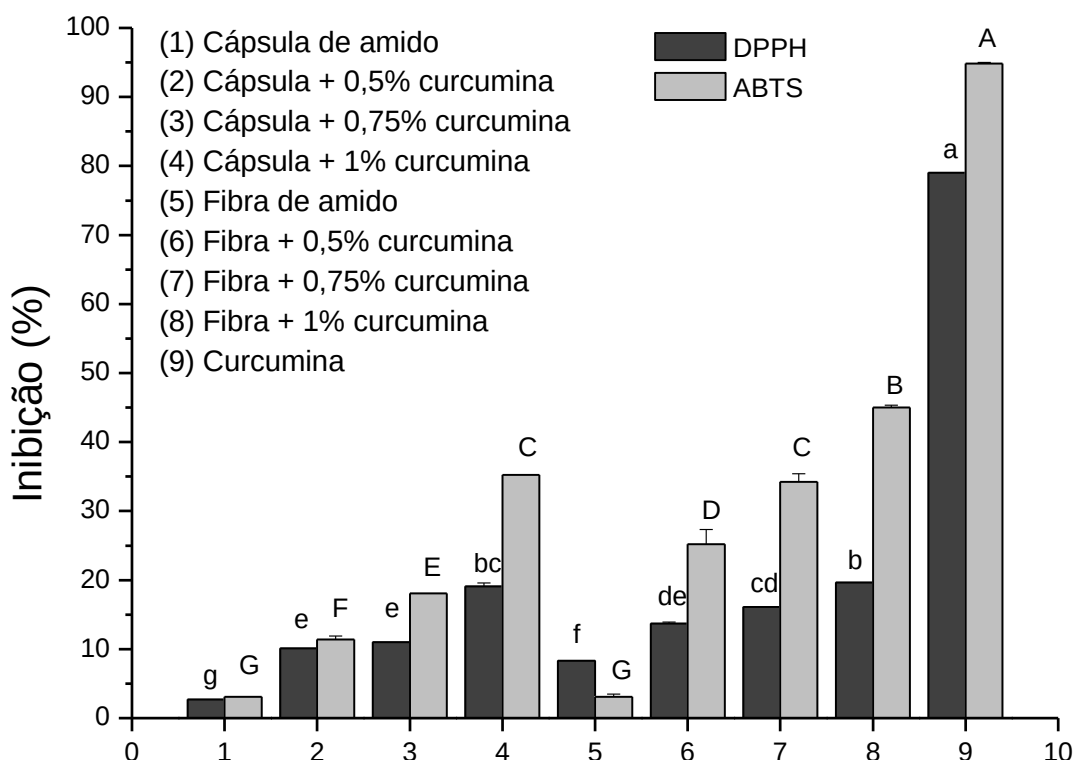


Figura 10 - Atividade antioxidante da curcumina não encapsulada e das fibras e cápsulas incorporadas com curcumina. Os resultados são expressos como a média ($n = 3$) e as barras nas colunas representam o desvio padrão.

a, b Valores com letras diferentes são significativamente diferentes para o radical DPPH para o teste de Tukey ($p < 0.05$).

A, B Valores com letras diferentes são significativamente diferentes para o radical ABTS para o teste de Tukey ($p < 0.05$).

7 CONCLUSÕES

O amido nativo de batata apresentou grande potencial como polímero para produção de fibras e cápsulas pelas técnicas de *electrospinning* e *electrospraying*. As fibras e cápsulas de amido nativo apresentaram morfologia e diâmetros médios variando de 94 nm a 464 nm e de 1371 nm a 1183 nm, respectivamente. A curcumina foi encapsulada na forma de fibras e de cápsulas, com eficiência de encapsulação variando de 79% a 97%. A incorporação da curcumina reduziu o diâmetro médio das fibras e aumentou o diâmetro médio das cápsulas.

A análise de FTIR sugere uma encapsulação eficiente da curcumina nas fibras e cápsulas, uma vez que não foram observadas bandas características da curcumina nos espectros após a sua incorporação nas fibras e cápsulas de amido. A

encapsulação foi capaz de proteger a curcumina da degradação promovida pelo tratamento térmico a 180 °C/2 h. As menores perdas de curcumina promovida pelo tratamento térmico foram de 17,5% (0,75% curcumina) para as fibras e 12,8% (1% curcumina) para as cápsulas, em comparação com a degradação da curcumina não encapsulada (53,6%). A atividade antioxidante das fibras e cápsulas contendo curcumina foram observadas mesmo quando a curcumina foi incorporada nas menores concentrações, porém na concentração de 1% apresentaram os maiores percentuais de eliminação dos radicais ABTS e DPPH, quando comparadas as demais concentrações de curcumina avaliadas, com 45% e 35,3% de eliminação do radical ABTS e 19,6% e 19,1% de eliminação do radical DPPH para fibras e cápsulas, respectivamente. Além disso, fibras e cápsulas com 1% de curcumina apresentaram alta eficiência de encapsulação, 89,9% (fibras) e 94,2% (cápsulas).

Dessa forma, os resultados deste estudo indicam que as fibras e cápsulas carregadas com curcumina são materiais promissores para aplicação na indústria de alimentos, principalmente aqueles submetidos a tratamentos térmicos com elevadas temperaturas, uma vez que a degradação da curcumina foi minimizada pela encapsulação. Além disso, os materiais produzidos podem ser úteis em aplicações que visam estender a vida de prateleira e garantir a segurança de produtos alimentícios.

REFERÊNCIAS

ALAGAWANY, M.; FARAG, M. R.; ABDELNOUR, S. A.; DAWOOD, M. A.O.; ELNESR, S. S.; DHAMA, K. Curcumin and its different forms: A review on fish nutrition. **Aquaculture**, p. 736030, 2021.

ALMEIDA, E. C. Amido modificado de Taro (*Colocasia esculenta* L. Schott): Propriedades Funcionais. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2012.

ARAIZA-CALAHORRA, A.; AKHTAR, M.; SARKAR, A. Recent advances in emulsion-based delivery approaches for curcumin: From encapsulation to bioaccessibility. **Trends in Food Science & Technology**, v. 71, p. 155–169, 2018.

ASADI, M.; SALAMI, M.; HAJIKHANI, M.; EMAM – DJOMEH, Z.; AGHAKHANI, A.; GHASEMI, A. Electro spray Production of Curcumin-walnut Protein Nanoparticles. **Food Biophysics**, v. 16, p. 15 – 26, 2021.

BHUSHANI, J. A.; ANANDHARAMAKRISHNAN, C. Electrospinning and electrospraying techniques: Potential food based applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 38 (1), p. 21–33, 2014.

BIDUSKI, B.; KRINGEL, D. H.; COLUSSI, R.; HACKBART, H. C. dos S.; LIM, L. – T.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. da R. Electro sprayed octenyl succinic anhydride starch capsules for rosemary essential oil encapsulation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 300–307, 2019.

BLANCO-PADILLA, A.; LÓPEZ-RUBIO, A.; LOARCA-PIÑA, G.; GÓMEZ-MASCARAQUE, L. G.; MENDOZA, S. Characterization, release and antioxidant activity of curcumin-loaded amaranth-pullulan electrospun fibers. **LWT - Food Science and Technology**, v. 63, p. 1137-1144, 2015.

CHEN, P.; XIE, F.; ZHAO, L.; QIAO, Q.; LIU, X. Effect of acid hydrolysis on the multi-scale structure change of starch with different amylose content. **Food Hydrocolloids**, v. 69, p. 359–368, 2017.

CHEN, Y.; LIN, J.; FEI, Y.; WANG, H.; GAO, W. Preparation and characterization of electrospinning PLA/curcumin composite membranes. **Fibers and Polymers**, v.11, p. 1128-1131, 2010.

CHEN, Y.; TAI, K.; MA, P.; SU, J.; DONG, W.; GAO, Y.; MAO, C.; LIU, J.; YUAN, F. Novel γ -cyclodextrin-metal–organic frameworks for encapsulation of curcumin with improved loading capacity, physicochemical stability and controlled release properties. **Food Chemistry**, v. 347, p. 128978, 2021.

CHI, C.; LI, X.; HUANG, S.; CHEN, L.; ZHANG, Y.; LI, L.; MIAO, S. Basic principles in starch multi-scale structuration to mitigate digestibility: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 109, p. 154 – 168, 2021.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. da. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Ciência Rural**, v. 39, p. 1678 – 4596, 2009.

DENG, L.; KANG, X.; LIU, Y.; FENG, F.; ZHANG, H. Effects of surfactants on the formation of gelatin nanofibres for controlled release of curcumin. **Food Chemistry**, v. 231, p. 70-77, 2017.

DHURAI, B.; SARASWATHY, N.; MAHESWARAN, R.; SETHUPATHI, P.; VANITHA, P.; VIGNESHWARAN, S.; RAMESHBABI, V. Electrospinning of curcumin loaded chitosan/poly (lactic acid) nanofilm and evaluation of its medicinal characteristics. **Frontiers of Materials Science**, v. 7, p. 350–361, 2013.

ESMAILI, Z.; BAYRAMI, S.; DORKOOSH, F. A.; JAVAR, H. A.; SEYEDJAFARI, E.; ZARGARIAN, S. S.; HADDADI-ASL, V. Development and Characterization of electrosprayed Nanoparticles for encapsulation of Curcumin. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 106, p. 285 – 292, 2017.

EVANGELHO, J. A. do; CRIZEL, R. L.; CHAVES, F. C.; PRIETTO, L.; PINTO, V. Z.; MIRANDA, M. Z. de; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. da R. Thermal and irradiation resistance of folic acid encapsulated in zein ultrafine fibers or nanocapsules produced by electrospinning and electrospraying. **Food Research International**, v. 124, p. 137 – 146, 2019.

FANG, J. M.; FOWLER, P. A.; TOMKINSON, J.; HILL, C. A. S. The preparation and characterisation of a series of chemically modified potato starches, **Carbohydrate Polymers**, v. 47, p. 245 – 252, 2002.

FONSECA, L. M.; CRIZEL, R. L.; SILVA, F. T. da.; FONTES, M. R. V.; ZAVAREZE, E. da R.; DIAS, A. R. G. Starch nanofibers as vehicles for folic acid supplementation: thermal treatment, UVA irradiation and in vitro simulation of digestion. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. x, p. x-x, 2020c.

FONSECA, L. M., SOUZA, E. J. D. DE, RADÜNZ, M., CRIZEL, R. L., CAMARGO, T. M., GANDRA, E. A.; GUERRA DIAS, A. R. Effect of carvacrol encapsulation in starch-based nanofibers: Thermal resistance and antioxidant and antimicrobial properties. **Journal of Food Processing and Preservation**, p. e15409, 2021.

FONSECA, L. M.; OLIVEIRA, J. P. DE; CRIZEL, R. L.; SILVA, F. T. DA; ZAVAREZE, E. DA R.; BORGES, C. D. Electrospun starch fibers loaded with Pinhão (*Araucaria angustifolia*) Coat Extract Rich in Phenolic Compounds. **Food Biophysics**, v. 15, p. 355 – 367, 2020b.

FONSECA, L. M.; RADÜNZ, M.; HACKBART, H. C. DOS S.; SILVA, F. T. DA; CAMARGO, T. M.; BRUNI, G. P.; MONKS, J. L. F.; ZAVAREZE, E. DA R.; DIAS, A. R. G. Electrospun potato starch nanofibers for thyme essential oil encapsulation: antioxidant activity and thermal resistance. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 100, p. 4263 – 4271, 2020a.

FONSECA, L. M.; SILVA, F. T. DA; ANTUNES, M. D.; HALAL, S. L. M. EL; LIM, L.-

T.; DIAS, A. R. G. Aging time of soluble potato starch solutions for ultrafine fibers formation by electrospinning. **Starch - Stärke**, p. 1800089, 2019.

FRANCO, C. M. L.; OGAWA, C.; RABACHINI, T.; ROCHA, T. S.; CEREDA, M. P. JANE, J. Effect of Lactic Acid and UV Irradiation on the Cassava and Corn Starches. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 53, p. 443–454, 2010.

GARCÍA-MORENO P.J., MENDES A.C., JACOBSEN C., CHRONAKIS I.S. Biopolymers for the Nano-microencapsulation of Bioactive Ingredients by Electrohydrodynamic Processing. In **Polymers for Food Applications** (1st ed.), 2018.

GÓMEZ-ESTACA, JOAQUÍN; GAVARA, RAFAEL; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, PILAR. Encapsulation of curcumin in electrosprayed gelatin microspheres enhances its bioaccessibility and widens its uses in food applications. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v. 29, p. 302 – 307, 2015.

GÓMEZ – MASCARAQUE, L. G.; SIPOLI, C. C.; LA TORRE, L. G. de; LÓPEZ – RUBIO, A. Microencapsulation structures based on protein-coated liposomes obtained through electrospraying for the stabilization and improved bioaccessibility of curcumin. **Food Chemistry**, v. 233, p. 343 – 350, 2017.

GUERRA, A. M. S.; HOYOS, C. G.; VELÁSQUEZ – COCK, J. A.; ROJO, G.; ECEIZA, A.; URBINA, L.; ZULUAGA, R. Cellulose nanofibers from banana rachis added to a *Curcuma longa* L. rhizome suspension: Color, stability and rheological properties. **Food Structure**, v. 27, p. 100180, 2021.

GUTIERREZ-GONZALEZ, J.; GARCIA-CELA, E.; MAGAN, N.; RAHATEKAR, S. S. Electrospinning alginate/polyethylene oxide and curcumin composite nanofibers. **Materials Letters**, v. 270, p. 127662, 2020.

HALAL, S. L. M.; COLUSSI, R.; DEON, V. G.; PINTO, V. Z.; VILLANOVA, F. A.; CARREÑO, N. L. V.; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. D. R. Films based on oxidized starch and cellulose from barley. *Carbohydrate polymers*, v. 133, p. 644–53, 2015.

HEMAMALINI, T.; GIRI DEV, V.R. Comprehensive review on electrospinning of starch polymer for biomedical applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 712 – 718, 2018.

HONG, J.; CHEN, R.; ZENG, X.-A.; HAN, Z. Effect of pulsed electric fields assisted acetylation on morphological, structural and functional characteristics of potato

starch. **Food Chemistry**, v. 192, p.15–24, 2016.

JIANG, T.; LIAO, W.; CHARCOSSET, C. Recent advances in encapsulation of curcumin in nanoemulsions: A review of encapsulation technologies, bioaccessibility and applications. **Food Research International**, v. 132, p. 109035, 2020.

KONG, L.; ZIEGLER, G. R. Role of molecular entanglements in starch fiber formation by electrospinning. **Biomacromolecules**, v. 13, p. 2247–53, 2012.

KONG, L.; ZIEGLER, G. R. Quantitative relationship between electrospinning parameters and starch fiber diameter. **Carbohydrate polymers**, v. 92, p. 1416–22, 2013.

KONG, L.; ZIEGLER, G. R. Fabrication of pure starch fibers by electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 36, p. 20–25, 2014.

LANCUŠKI, A.; VASILYEV, G.; PUTAUX, J. L.; ZUSSMAN, E. Rheological Properties and Electrospinnability of High-Amylose Starch in Formic Acid. **Biomacromolecules**, v. 16, p. 2529–2536, 2015.

LEE, K. J.; OH, Y. C.; C., W. K.; MA, J. Y. Antioxidant and Anti-Inflammatory Activity Determination of One Hundred Kinds of Pure Chemical Compounds Using Offline and Online Screening HPLC Assay. **Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine**, v. 2015, p. 1 – 13, 2015.

LIM, L.-T.; MENDES, A. C.; CHRONAKIS, I. S. Electrospinning and electrospraying technologies for food applications. In **Advances in Food and Nutrition Research** (1st ed.), 2019.

LIU, C.; LI, K.; LI, X.; ZHANG, M.; LI, J. Formation and structural evolution of starch nanocrystals from waxy maize starch and waxy potato starch. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 180, p. 625 – 632, 2021.

LIU, G.; GU, Z.; HONG, Y.; CHENG, L.; LI, C. Electrospun starch nanofibers: Recent advances, challenges, and strategies for potential pharmaceutical applications. **Journal of Controlled Release**, v. 252, p. 95–107, 2017.

LIU, Q.; WEBER, E.; CURRIE, V. YADA, R. Physicochemical properties of starches during potato growth. **Carbohydrate Polymers**, v. 51, p. 213–221, 2003.

LURAGHI, A.; PERI, F.; MORONI, L. Electrospinning for drug delivery applications: A review. **Journal of Controlled Release**, v. 334, p. 463 – 484, 2021.

MAHMUD, M. M.; ZAMAN, S.; PERVEEN, A.; JAHAN, R. A.; ISLAM, M. F.; ARAFAT, M. T. Controlled release of curcumin from electrospun fiber mats with antibacterial activity. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 55, p. 101386, 2020.

MENDES, A. C., STEPHANSEN, K., CHRONAKIS, I. S. Electrospinning of food proteins and polysaccharides. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 53–68, 2017.

MENG, R.; WU, Z.; XIE, Q.-T.; CHENG, J.-S.; ZHANG, B. Preparation and characterization of zein/carboxymethyl dextrin nanoparticles to encapsulate curcumin: Physicochemical stability, antioxidant activity and controlled release properties. **Food Chemistry**, v. 340, p. 127893, 2021.

MOREIRA, A.; LAWSON, D.; ONYEKURU, L. DZIEMIDOWICZ, K.; ANGKAWINITWONG, U.; COSTA, P. F., RADACSI, N.; WILLIAMS, G. R. Protein encapsulation by electrospinning and electrospraying, **Journal of Controlled Release**, v. 329, p. 1172 – 1197, 2021.

OLIVEIRA, E. F. DE; TOSATI, J. V.; TIKEKAR, R. V.; MONTEIRO, A. R.; NITIN, N. Antimicrobial activity of curcumin in combination with light against *Escherichia coli* O157:H7 and *Listeria innocua* : Applications for fresh produce sanitation. **Postharvest Biology and Technology**, v. 137, p. 86 – 94, 2018.

OLIVEIRA, J. P. DE ; BRUNI, G. P.; FONSECA, L. M.; SILVA, F. T. DA; ROCHA, J. C.; ZAVAREZE, E. DA R. Characterization of aerogels as bioactive delivery vehicles produced through the valorization of yerba-mate (*Ilex paraguariensis*). **Food Hydrocolloids**, v. 107, p. 105931, 2020.

PANDEY, A., CHATURVEDI, M., MISHRA, S., KUMAR, P., SOMVANSI, P., & CHATURVEDI, R. Reductive metabolites of curcumin and their therapeutic effects. **Heliyon**, v. 6, p. e05469, 2020.

PANKONGADISAK, P.; SANGKLIN, S.; CHUYSINUAN, P.; SUWANTONG, O.; SUPAPHOL, P. The use of electrospun curcumin-loaded poly(L-lactic acid) fiber mats as wound dressing materials. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 53, p. 101121, 2019.

PARAMERA, E. I.; KONTELES, S. J.; KARATHANOS, V. T. Stability and release

properties of curcumin encapsulated in *Saccharomyces cerevisiae*, β -cyclodextrin and modified starch. **Food Chemistry**, v. 125, p. 913 – 922, 2011.

PÉREZ – MASIÁ, R.; LAGARON, J. M.; LÓPEZ – RUBIO, A. Surfactant-aided electrospraying of low molecular weight carbohydrate polymers from aqueous solutions. **Carbohydrate Polymers**, v. 101, p. 249 – 255, 2014.

RAFIEE, Z.; NEJATIAN, M.; DAEIHAMED, M.; JAFARI, S. M. Application of curcumin-loaded nanocarriers for food, drug and cosmetic purposes. **Trends in Food Science & Technology**, v. 88, p. 445 – 458, 2019.

RANJBAR-MOHAMMADI, M.; RABBANI, S.; BAHRAMI, S. H.; JOGHATAEI, M. T.; MOAYER, F. Antibacterial performance and in vivo diabetic wound healing of curcumin loaded gum tragacanth/poly(ϵ -caprolactone) electrospun nanofibers. **Materials Science and Engineering: C**, v. 69, p. 1183-1191, 2016.

ROCHA, T. S., DEMIATE, I. M., FRANCO, C. M. L. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa (*Arracacia xanthorrhiza*). **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 28, p. 620–628, 2008.

SADZUKA, S.; NAGAMINE, M.; TOYOOKA, T.; IBUKI, Y.; SONOBE, T. Beneficial effects of curcumin on antitumor activity and adverse reactions of doxorubicin. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 432, p. 42–49, 2012.

SAITHONGDEE, A.; PRAPHAIRAKSIT, N.; IMYIM, A. Electrospun curcumin-loaded zein membrane for iron (III) ions sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 202, p. 935-940, 2014.

SCHMATZ, D. A.; COSTA, J. A. V.; MORAIS, M. G. de. A novel nanocomposite for food packaging developed by electrospinning and electrospraying. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 20, p. 100314, 2019.

SHISHIR, M. R. I., XIE, L., SUN, C., ZHENG, X., CHEN, W. Advances in micro and nano-encapsulation of bioactive compounds using biopolymer and lipid-based transporters, **Trends in Food Science & Technology**, v. 78, p. 34 – 60, 2018.

SOUZA, E. J. D., SANTOS, F. N. dos, PIRES, J. B., KRINGEL, D. H., DA SILVA, W. M. F., MEINHART, A. D., DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, E. da R. Production and Optimization of Ultrafine Fiber from Yam Starch by Electrospinning Method Using Multivariate Analysis. **Starch**, v. 73, p. 2000174, 2020.

TABARESTANI, H. S.; JAFARI, S. M. Production of food bioactive-loaded nanofibers by electrospinning. In **Nanoencapsulation of Food Ingredients by Specialized Equipment** (1st ed.), 2019.

VAISERMAN, A.; KOLIADA, A.; ZAYACHKIVSKA, A.; LUSHCHAK, O. Curcumin: A therapeutic potential in ageing-related disorders. **PharmaNutrition**, p. 100226, 2020.

VANIER, N. L.; HALAL, S. L. M. EL; DIAS, A. R. G.; ZAVAREZE, ELESSANDRA da R. (2016). Molecular structure, functionality and applications of oxidized starches: A review. **Food Chemistry**, v. 221, p. 1546 – 1559.

WANG, W.; JIN, X.; ZHU, Y.; ZHU, C.; YANG, J.; WANG, H.; LIN, T. Effect of vapor-phase glutaraldehyde crosslinking on electrospun starch fibers. **Carbohydrate Polymers**, v. 140, p. 356 – 361, 2016.

WANG, H.; ZHU, R.; LIU, Q.; FEI, J.; WANG, S. Anti-inflammatory activity of curcumin-loaded solid lipid nanoparticles in IL-1 β transgenic mice subjected to the lipopolysaccharide-induced sepsis. **Biomaterials**, v. 53, p. 475–483, 2015.

YILDIZ, E.; SUMNU, G.; KAHYAOGU, L. N. Monitoring freshness of chicken breast by using natural halochromic curcumin loaded chitosan/PEO nanofibers as an intelligent package. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 170, p. 437-446, 2021.

ZAVAREZE, E. DA R.; PINTO, V. Z.; KLEIN, B.; HALAL, S. L. M. EL; ELIAS, M. C.; PRENTICE-HERNÁNDEZ, C.; DIAS, A. R. G. Development of oxidised and heat–moisture treated potato starch film. **Food Chemistry**, v. 132, p. 344 – 350, 2012.